Ueber das

Phenylacetylacetophenon

und über

Abkömmlinge des 1.4 Benzopyranols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Hans Grotowsky
aus Koepsen

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen.
Verlag von Franz Pietzcker.
1902.

Von der Fakultät angenommen am 11. Dezember 1901.

Druck von Otto Riecker's Buchdruckerei in Tübingen.

Meinen lieben Eltern

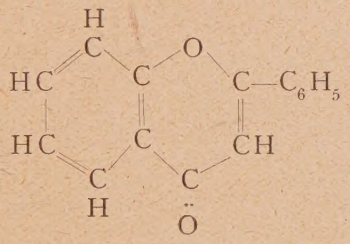
in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Carl Bülow ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Carl Bülow und dem Leiter des hiesigen Instituts, Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann, für das mir stets erwiesene Wohlwollen und die gütige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

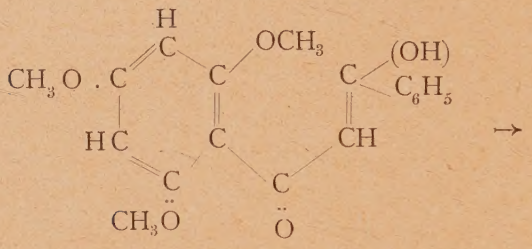
Nach umfassenden Untersuchungen von Piccard, Herzig, A. G. Perkin, v. Kostanecki u. a. ist die Konstitution einer grossen Reihe durchweg gelber Pflanzenfarbstoffe wie Chrysin, Apigenin, Luteolin, Quercetin, Rhamnetin, Fisetin etc. mit ziemlicher Sicherheit bekannt geworden. Man fasst diese Farbstoffe auf als Oxyderivate des 2 Phenylbenzo-4-pyrons, des sogenannten Flavons, dem nach v. Kostanecki folgende Formel zukommt: [1])

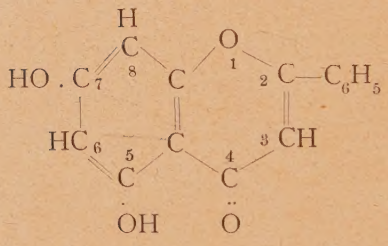


Die Richtigkeit dieser Auffassung hat v. Kostanecki durch Synthese sowohl des Flavons selbst [2]) — aus o-Acetoxybenzalacetophenondibromid durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge — als auch einiger oben genannter Farbstoffe bewiesen, so z. B. durch Synthese des Chrysins [3]), des Luteolins [4]) u. s. w.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26. 2901. [1893] u. 28. 2302. [1895].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31. 1757. [1898].
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 2448. [1899].
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 33. 3410. [1900].

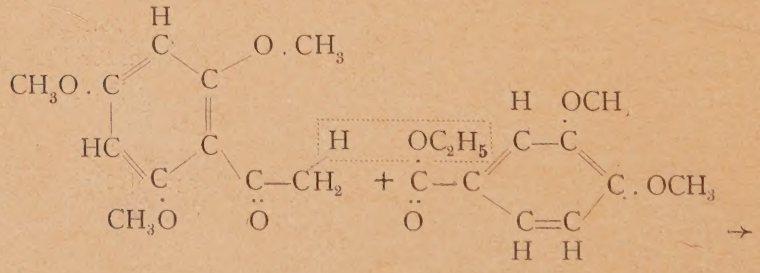
Paart man nämlich Phloracetophenontrimethyläther mit Benzoesäureäthylester vermittels met. Natriums, so erhält man unter Austritt von Alkohol das 2.4.6. Trimethoxybenzoylacetophenon, und aus diesem beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter vollständiger Entmethylierung und unter Ringschliessung des Chrysin:

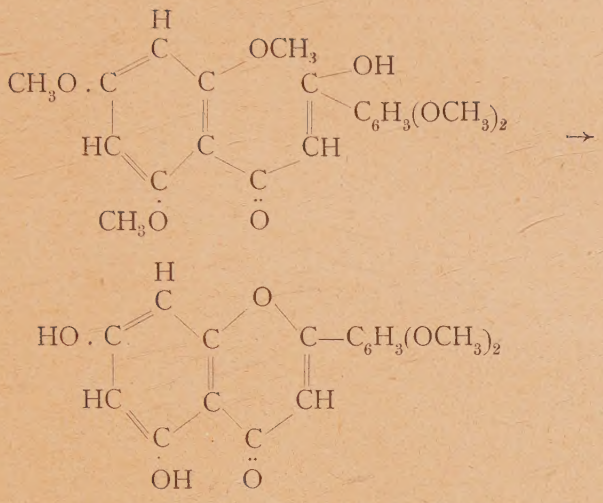




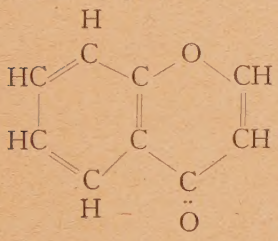
oder wie es wissenschaftlich bezeichnet wird: das 2 Phenyl-5.7 dioxy-1.4 benzopyron.

Aus Phloracetophenontrimethyläther und Veratrumsäureäthylester erhält man auf ganz analogem Wege das Luteolin:

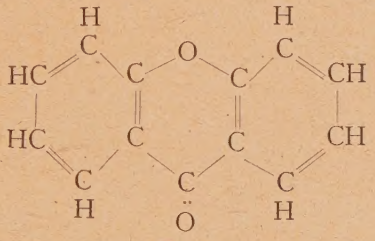




Eine zweite Reihe von Pflanzenfarbstoffen, wie Gentisin, Datiscetin leiten sich ebenfalls von einem Phenylderivat des 1.4 Benzopyrons, dem 1.4 Dibenzopyron oder Xanthon ab:

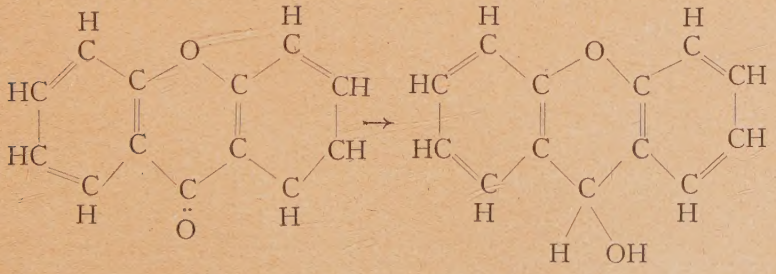


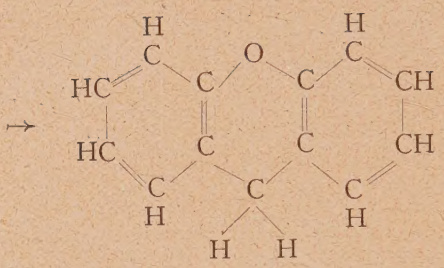
1.4 Benzopyron.



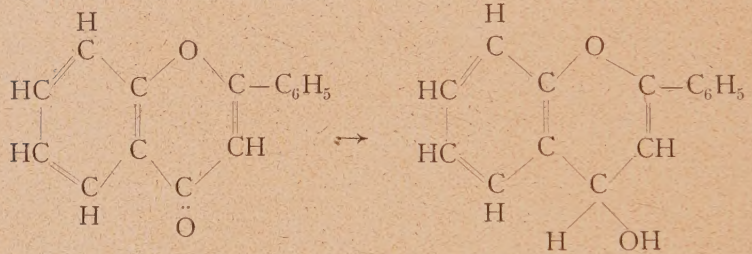
1.4 Dibenzopyron

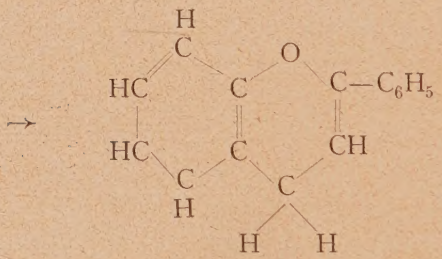
Während man aber aus dem Xanthon durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder beim Destillieren über glühendem Zinkstaub Reduktionsprodukte erhält:





ist es trotz mancher Versuche bis jetzt nicht gelungen, das 2 Phenyl-1.4 Benzopyron, das Flavon, in die entsprechenden Reduktionsderivate überzuführen:





Einen Weg, auf dem es möglich ist, mittels Synthese zu Oxyderivaten von Reduktionsprodukten des 1.4 Benzopyrons zu gelangen, hat vor einiger Zeit C. Bülow gefunden und bereits gemeinsam mit H. Wagner[1]) und W. v. Sicherer[2]) Studien auf diesem neuen Gebiet unternommen.

Auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Bülow ist auch vorliegende Arbeit entstanden, als ein weiterer Ausbau unserer Kenntnisse dieser neuen Farbstoffklasse.

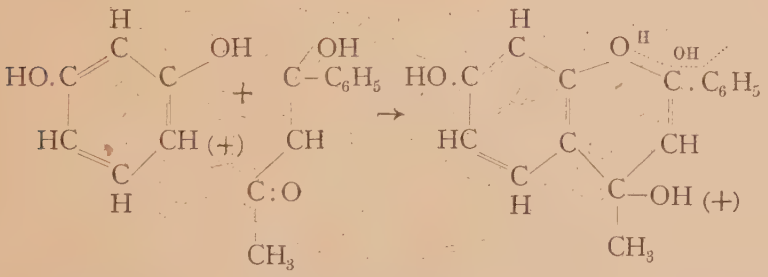
[1]) Ber. d. d. chem Ges. 34. 1189 [1901] u. 34. 1782. [1901].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 2368. [1901].

Theoretischer Teil.

A. Condensation von Phenolen mit 1.3 Diketonen.

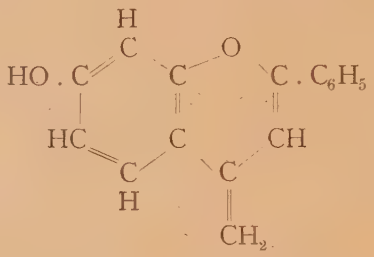
Condensiert man äquimolekulare Mengen eines Phenols und eines 1.3 Diketons mit geeigneten Condensationsmitteln, so erhält man unter Austritt von 1 resp. 2 Mol. Wasser Farbstoffe, denen als Muttersubstanz ein reduziertes 1.4 Benzopyron zu Grunde liegt.

Der Verlauf der Condensation ist der, dass das H-Atom einer Phenolhydroxylgruppe mit der Hydroxylgruppe des in Keto-Enolform reagierenden Diketons unter H_2O-Bildung austritt, dass gleichzeitig — denn ein Zwischenprodukt hat sich nie fassen lassen — das der in Reaction getretenen Phenolhydroxylgruppe orthoständige Kernwasserstoffatom an das Ketosauerstoffatom des Diketons wandert und dadurch Ringbildung herbeiführt, wie folgendes Schema verdeutlicht, wobei als Phenol Resorcin und als 1.3 Diketon Benzoylaceton gewählt ist:

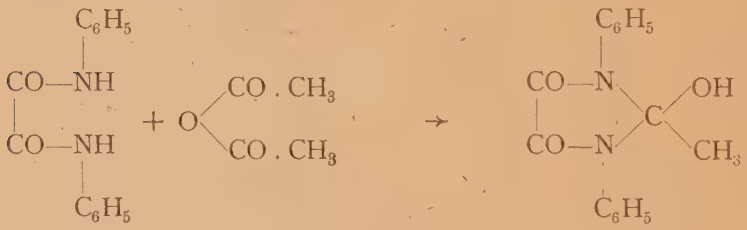


Zahlreiche Beispiele haben aber erwiesen, dass hiermit nicht das Ende der Reaction erreicht ist, denn es findet ein nochmaliger Austritt von H_2O statt, und zwar kann dieser

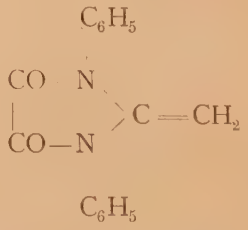
nur in der Weise vor sich gehen, dass das eine H-Atom der Methylgruppe mit dem neugebildeten Hydroxyl herausgeht unter Herbeiführung einer doppelten Bindung. Dem Endprodukt der Reaction kommt also folgende Formel zu:



Merkwürdig ist dieser Vorgang entschieden; er steht jedoch nicht vereinzelt da. Ein Analogon findet er bei der Bildung von Vinylidenverbindungen aus Oxaniliden und Essigsäureanhydrid. Wie H. von Pechmann [1]) und O. Ansel zeigten, verläuft die Reaction zwischen den genannten Substanzen folgendermassen:

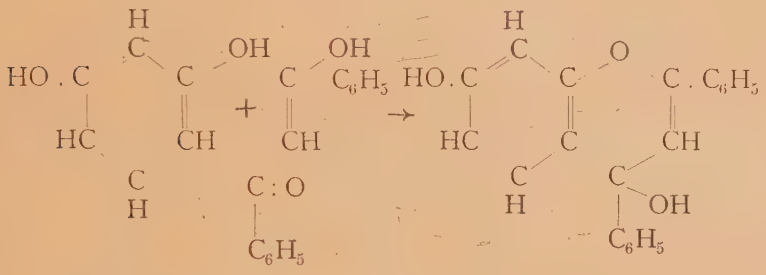


Dieses nicht fassbare Produkt geht unter dem Einfluss des überschüssig angewandten Essigsäureanhydrids unter H_2O-Abspaltung sofort in Vinylidenoxanilid über:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30. 2792. [1897].

Einen Beweis, dass in der That bei obiger Condensation ein H-Atom der Methylgruppe beim Austritt des 2. Mol. H_2O beteiligt ist, bietet die Condensation von Phenolen mit rein aromatischen 1.3 Diketonen z. B. Dibenzoylmethan. Resorcin mit Dibenzoylmethan condensiert, vereinigt sich nach folgender Gleichung:



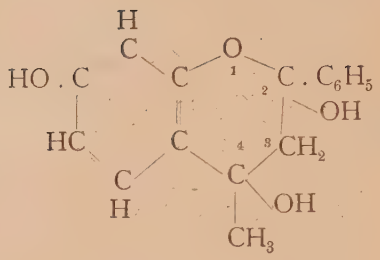
Es tritt, der Analyse zufolge, hierbei nur 1 Mol. H_2O aus und andererseits kann die neugebildete karbinolische Hydroxylgruppe nachgewiesen werden. [1]) Die Existenz dieser karbinolischen Hydroxylgruppe bürgt dafür, dass ein H_2O-Austritt unter Beteiligung des H-Atomes, der dem Hydroxyl benachbarten Methingruppe unmöglich ist, dass daher bei den Condensationen der Phenole mit rein aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen 1.3 Diketonen die obige Annahme die richtige sein muss.

Bei der Condensationsreaction reagiert, wie bereits erwähnt, das jeweilige 1.3 Diketon in seiner Keto-Enol-formel. Gründe hierfür basieren auf folgender Ueberlegung.

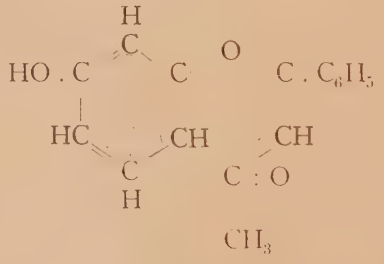
Angenommen das 1.3 Diketon, reagierte in der Ketoform, so würde das erste hypothetische Zwischenprodukt bei der Condensation von Resorcin mit Benzoylaceton folgendes Aussehen haben:

---

[1]) W. v. Sicherer. Ueber Abkömmlinge des 1.4 Benzopyranols. Inaugural-Dissertation.



Nach dem im Vorhergehenden Gesagten müssten wir nun ohne weiteres annehmen, dass zunächst zwischen Kohlenstoff 2 und 3 Wasser austritt, denn würde dieses zuerst zwischen Kohlenstoff 3 und 4 geschehen, so wäre ein zweiter Wasseraustritt (ohne komplizierte Atomwanderungen) garnicht denkbar. Ein Grund aber, weshalb gerade zwischen C 2 und 3 diese Reaction erfolgen sollte, ist nicht zu erkennen. Ein Zwischenprodukt derart, dass man annehmen könnte, die Condensation ginge stufenweise vor sich:



lässt sich nicht fassen, man erhält, wenn man die Condensation unterbricht, nur das oben beschriebene Endprodukt und Ausgangsmaterial; folglich muss man annehmen, dass die Condensation nicht derartig stufenweise, sondern gleichzeitig vor sich geht. Dann aber muss eine gewisse Neigung des einen Methylenwasserstoffatoms vorhanden sein, nach dem Ketosauerstoffatom des Kohlenstoffs 2 zu wandern. Mit anderen Worten: das 1.3 Diketon kann nur in der Keto-Enol-Form reagieren. Diese Ansicht gewinnt auch dadurch noch mehr Wahrscheinlichkeit, dass 1) bei gewöhnlicher Temperatur resp. bei gelindem Kühlen die Condensation erfolgt,

2) viele Versuche gezeigt haben, dass sie dann am schnellsten vor sich geht, wenn das 1.3 Diketon bei gewöhnlicher Temperatur resp. nur bei ganz gelindem Erwärmen gelöst ist, es also mutmasslich noch in grösserer Menge die Keto-Enol-Form besitzt.

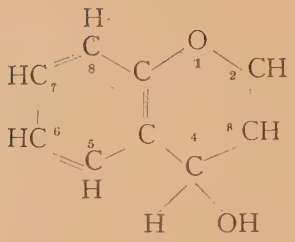
Welche von den beiden isomeren Keto-Enol-Formen man annimmt, ist nicht gleichgültig. An vielen Beispielen ist nachgewiesen, dass bei gemischten, bei aliphatisch-aromatischen Diketonen die Phenylgruppe des Diketons stets nach erfolgter Condensation an dem Kohlenstoff hängt, welcher mit dem Phenolsauerstoffatom verkettet ist. Es scheint also, dass bei gemischten Diketonen das dem aromatischen Rest benachbarte Kohlenstoffatom für die Enolhydroxylgruppe das bevorzugteste ist, dass also z. B. das Benzoylaceton bei der Reaction einzig und allein in folgender Keto-Enol-Form reagiert:

$$C_6H_5 . C\ (OH) = CH - CO - CH_3.$$

Nomenklatur.

Die Nomenklatur dieser Condensationsprodukte ist von Bülow und Wagner [1]) im engen Anschluss an die M. M. Richter'sche Bezeichnungsweise festgelegt. Da sie als Reduktionsprodukte des von v. Kostanecki mit Flavon bezeichneten Körpers aufzufassen sind und nach Vorschlag von v. Kostanecki das 1.4 Benzopyron, die Muttersubstanz des Flavons mit dem Namen Chromon bezeichnet ist, so kommen den beiden Reduktionsprodukten die Namen 1.4 Benzopyranol resp. Chromanol und 1.4 Benzopyran resp. Chroman zu und ihre Derivate werden mit Zahlen nach folgendem Schema bezeichnet:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 1190. [1901].



Es ist also danach der oben erwähnte, aus Resorcin und Benzoylaceton dargestellte Farbstoff zu bezeichnen als: 2 Phenyl-4.4 anhydromethyl-7 oxy-1.4 benzopyranol; der aus Resorcin und Dibenzoylmethan erhaltene mit 2.4 Diphenyl-7 oxy-1.4 benzopyranol resp. 2.4 Diphenyl-7 oxy-chromanol.

1.4 Benzopyranol-Abkömmlinge im Vergleich mit den Derivaten des Flavons.

Bereits oben sind die Benzopyranole als Reduktionsprodukte des Flavons angesprochen worden. Eine grosse Anzahl charakteristischer Eigenschaften ist beiden gemein.

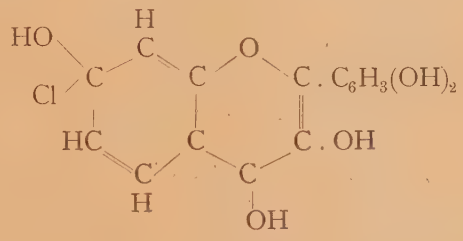
Die meisten vom Flavon sich ableitenden Pflanzen-Farbstoffe besitzen, mit Ausnahme vom Chrysin und Apigenin, die Eigenschaft, sich gegen starke Säuren wie schwache Basen zu verhalten und mit ihnen zu salzartigen Verbindungen zusammenzutreten, die bei Gegenwart von H_2O quantitativ in Säure und Farbstoff zerfallen. [1]) Aehnlich verhalten sich die 1.4 Benzopyranol-Derivate. Man erhält bei der Condensation — die durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die eisessigsaure Lösung von äquimolekularen Mengen des Phenols und des Diketons erfolgt — daher nicht die freien Farbstoffe, sondern deren Hydrochloride. Diese verhalten sich untereinander recht verschieden. Manche sind leicht zersetzlich — schon beim Liegenlassen an der Luft geben sie innerhalb kurzer Zeit HCl ab —, andere weniger leicht;

[1]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe. Braunschweig 1900. pag. 20.

manche besitzen Krystallwasser, andere nicht, überhaupt wechselt die Menge des Krystallwassers bei den einzelnen Hydrochloriden. Auch diese Eigenschaften kommen den Salzen der Flavon-Derivate zu. Ich erinnere nur daran, dass das schwefelsaure Salz des Morin sogar 1 Mol. H_2O zu wenig besitzt! [1])

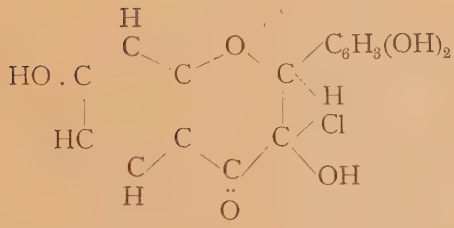
Was für eine Formel den Salzen der Flavon- und Benzopyranolderivate zukommt, dürfte erst in allerneuester Zeit durch die klassische Arbeit von Adolf Bayer und Victor Villiger: »Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs« entschieden sein. [2])

Während A. G. Perkin für die salzartigen Verbindungen der Flavonderivate zwei Formeln aufstellte, eine chinoide (I) und eine nicht chinoide (II), für das Fisetinhydrochlorid z. B.



I

und



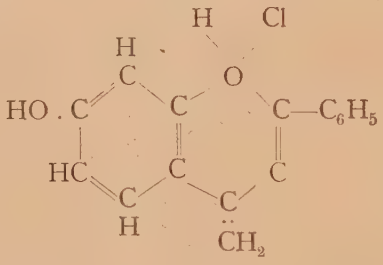
II

machten im Jahre 1899 Collie und Tickle [3]) den Versuch,

[1]) Rupe, Chemie der natürlichen Farbstoffe, pag. 20.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2679. [1901].
[3]) Chem. Soc. Fr. 75, 710.

die Natur verschiedener von ihnen dargestellter Salze das Dimethylpyrons durch die Vierwertigkeit des Sauerstoffs zu erklären. Hauptsächlich auf dieser Arbeit fussend, entstand die oben erwähnte Arbeit A. Bayers und V. Villigers. Durch zahlreiche Versuche kommen genannte Forscher zu der Anschauung, »dass das einfache Sauerstoffatom in allen Formen, in denen es in der organischen Chemie vorkommt, zur Salzbildung befähigt ist.«

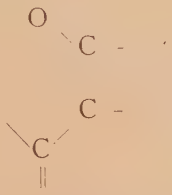
Infolgedessen sind wohl auch die salzartigen Verbindungen der Flavone und Benzopyranole als »Oxoniumsalze« aufzufassen, d. h. es kommt ihnen, wenn wir als Beispiel das Condensationsprodukt von Resorcin und Benzoylaceton wählen, folgende Formel zu:



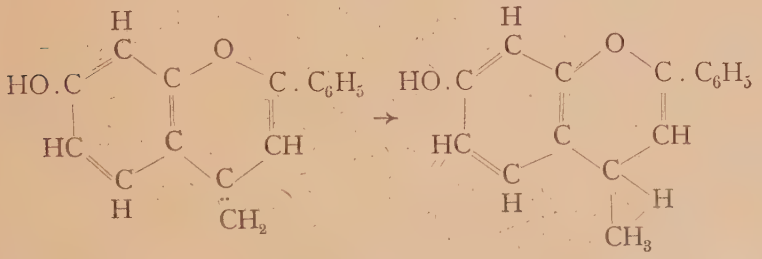
Im Einklang mit dieser Formel steht, ganz abgesehen davon, dass sie die ungezwungenste ist, vor allen die leichte Zersetzlichkeit unserer Benzopyranolsalze.

Die conc. schwefelsauren Lösungen der meisten natürlichen Pflanzenfarben, denen als Muttersubstanz das 1.4 Benzopyron zu Grunde liegt, geben nach den Untersuchungen von v. Kostanecki, wenn sie einen Resorcinkern enthalten, eine mehr oder weniger intensive Fluorescenz, enthalten sie jedoch einen Phloroglucinkern, konnte eine Fluorescenz nicht beobachtet werden. Auch in dieser Reaction sind die 1.4 Benzopyranole Analoga der 1.4 Benzopyrone. Alle Condensationsprodukte der 1.3 Diketone mit Resorcin zeigen eine meist starke blau- resp. gelbgrüne Fluorescenz, die mit Oxyhydrochinon eine ganz schwache und endlich die mit Pyrogallol, Phloroglucin und Orcin gar keine Fluorescenz

Die Flavon-Derivate sind bekanntlich sämtlich beizenziehende Farbstoffe. Als ihre chromophore Gruppe gilt der Atomkomplex



Die 1.4 Benzopyranole besitzen ebenfalls ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Die Art ihrer Färbung ist in erster Linie durch das zu ihrer Darstellung angewandte Phenol bestimmt. Ihre chromophore Gruppe ist die gleiche, wie die der Flavon-Derivate. Der Farbstoffcharakter der 1.4 Benzopyranole zeigt sich ferner auch darin, dass sie sich, wie die meisten bis jetzt bekannten Farbstoffklassen, im Gegensatz zu den Flavon-Farbstoffen, durch Reduktionsmittel in weisse Leukobasen überführen lassen, die ihrerseits durch Oxydationsmittel wieder zum Farbstoff werden. Es lagern sich bei der Reduktion der 1.4 Benzopyranole zwei Atome Wasserstoff an. Die Reduktion geschieht demnach in folgendem Sinne:



Zum Nachweis der Hydroxyl-Gruppen der 1.4 Benzopyranole dient die Schotten-Baumann'sche Acetylierungs- resp. Benzoylierungsmethode. Zu den normalen Acetylierungsprodukten gelangt man stets, wenn man den Farbstoff in wässerigem oder alkoholischem Alkali löst und in der Kälte mit Essigsäureanhydrid behandelt. Häufig erhält man die normalen Produkte auch durch Erhitzen des Farbstoffes mit

Essigsäureanhydrid. Wiederholt sind jedoch bei dieser Methode Körper entstanden, die wohl die gleiche prozentische Zusammensetzung haben, wie die normalen Produkte, sich aber durch ihre dunkle, meist grüne, metallisch glänzende Farbe und ihre Löslichkeitsverhältnisse von jenen total verschieden zeigten. Aehnliche Isomeriefälle wurden auch bei der Methylierung einzelner 1.4 Benzopyranole beobachtet. Methyliert man mit Dimethylsulfat in der Kälte, so erhält man die normalen Aether, durch Erhitzen der alkalischen Lösung mit Jodmethyl bei einigen Pyranolen auch die isomeren durch Farbe und Löslichkeit von den normalen Aethern verschiedenen Körper. Ob dergleichen Isomeriefälle auch beim Acetylieren und Methylieren von Flavonen auftreten, ist nicht bekannt.

Zur Lösung der Konstitutionsfrage bei den sich von Flavon ableitenden Pflanzenfarbstoffen hat die von Hlasiwetz und Piccard eingeführte Spaltung durch Alkali gute Dienste geleistet. Nur durch sie hat die Konstitution dieser natürlichen Farbstoffe der Art festgestellt werden können, dass es möglich wurde, sie auch synthetisch darzustellen. So spaltet sich zum Beispiel das Chrysin wie folgt:

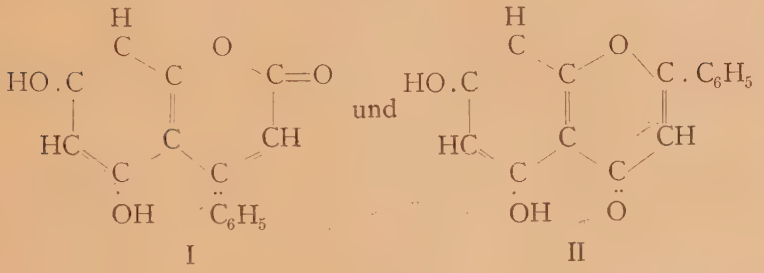
$$\underset{\text{Chrysin}}{C_{15}H_{10}O_4} + 3H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + C_6H_5 . COOH + CH_3 . COOH$$

Neben dieser Hauptspaltung geht eine Nebenspaltung in geringem Umfange vor sich:

$$C_{15}H_{10}O_4 + 2H_2O = C_6H_5 . CO . CH_3 + CO_2 + C_6H_3(OH)_3$$

Neben Phloroglucin treten also Benzoesäure und Essigsäure resp. Acetophenon und Kohlensäure auf. Es muss also durch die Spaltung eine Kette von Kohlenstoffen gebildet werden, die sowohl Säure- als Ketonspaltung erleiden kann. Eine solche Kohlenstoffkette bilden bekanntlich die β-Ketosäuren. In diesem Falle stimmen die Spaltungsprodukte mit denen der Benzoylessigsäure überein. Aus Phloroglucin und Benzoylessigsäure konstruierte v. Kostanecki im Ein-

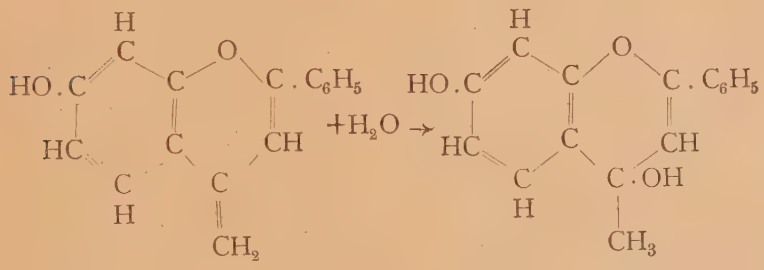
klang mit anderen Untersuchungen über das Chrysin für dieses folgende zwei Formeln:

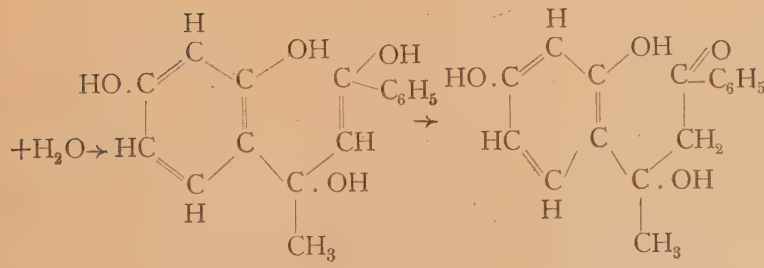


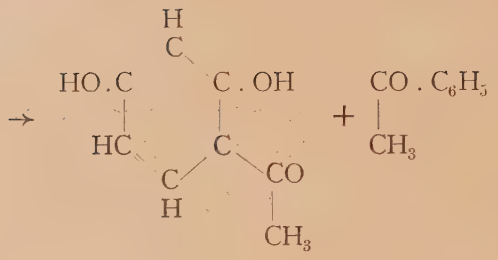
I II

und bewies dann durch Synthese — wie in der Einleitung schon erörtert — für das Chrysin die Richtigkeit der Formel II.

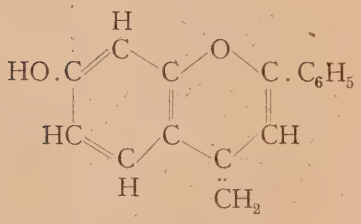
Die 1.4 Benzopyranole zerfallen beim Behandeln mit Alkali ähnlich. Die Spaltung des Condensationsproduktes aus Resorcin und Benzoylaceton geht nach folgendem Schema vor sich:



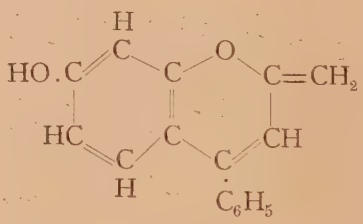




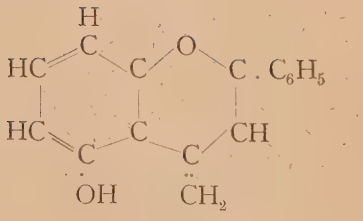
Resacetophenon und Acetophenon bilden die Hauptspaltungsprodukte. Daraus geht mit Bestimmtheit die Konstitution des 2 Phenyl-4.4 anhydromethyl-7 oxychromanols hervor. Von den theoretisch möglichen vier Isomeren:



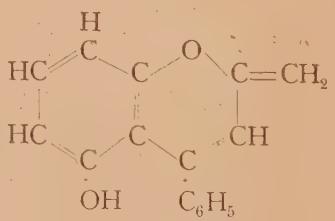
I



II

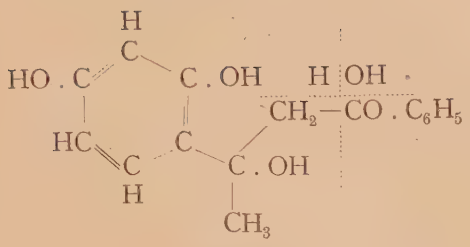


III



IV

kann ihm nur Formel I zukommen. Bei der Spaltung entsteht andererseits aber auch in geringer Menge Benzoesäure. Ihre Bildung lässt sich leicht dadurch erklären, dass aus dem β-Diketon ähnlichem Zwischenprodukte durch Säurespaltung Benzoesäure frei geworden ist:



Condensationen von Phenolen mit 1.3 Diketonen zu Benzopyranolderivaten sind bis jetzt ausgeführt mit Acetylaceton[1]), Benzoylaceton[1]), Dibenzoylmethan[2]) und Benzoylaldehyd[2]) einerseits und Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin andererseits. Dibenzoylmethan ist ausserdem noch mit Oxyhydrochinon kondensiert.

Vorliegende Arbeit bringt analoge Condensationversuche mit einem phenylierten Benzoylaceton von der Konstitution:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$$

und mit den Phenolen: Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Oxyhydrochinon und Orcin.

Das phenylierte Benzoylaceton wurde zur Condensation aus verschiedenen Gründen gewählt:

1) Da bei der Condensation der Phenole mit Benzoylaceton stets 2 Mol. H_2O austraten. Hingegen bei der Condensation mit Dibenzoylmethan nur ein Mol., so war es interessant zu sehen, wie sich das Phenylacetylacetophenon verhalten würde.

2) Da bei allen bisherigen Condensationsversuchen nach der Theorie zwei Isomere auftreten konnten, in der That aber und in fast quantitativer Ausbeute nur ein Körper entstand, so war zu entscheiden, ob die Konstitution der aus Phenolen mit Phenylacetylacetophenon hergestellten Benzo-

[1]) H. Wagner: Synthese von Derivaten des Benzo-4-pyranols. Inaug.-Dissert.

[2]) W. v. Sicherer: Ueber Abkömmlinge des 1.4 Benzopyranols. Inaug.-Dissert.

pyranole analog den bisher bekannten Benzopyranolen war, oder ob die ins Benzoylaceton eingetretene Phenylgruppe einen anderen dirigierenden Einfluss ausüben würde.

3) Da die freien Basen der Benzoylaceton-Phenol-Condensationsprodukte meist amorphe Körper waren, ebenso ihre Acetylderivate und Methyläther, die Condensationsprodukte der Phenole mit Dibenzoylmethan, aber nur krystallinische Körper, so lag die Frage nahe, in wieweit eine in die Methylgruppe des Benzoylacetons eingetretene Phenylgruppe Einfluss auf die Krystallisationsfähigkeit haben würde.

Die Untersuchungen haben dahin entschieden, dass ad 1) die Phenylgruppe keinen befestigenden Einfluss bei der Condensation auf das eine H_2O Mol. ausüben kann, dass also auch bei allen diesen Condensationen stets 2 Mol. H_2O austreten. Dass ad 2) mit Ausnahme der Condensation mit Orcin, wobei in allerdings nur sehr geringer Menge ein gelber krystallinischer Körper neben dem Hauptprodukt gefunden wurde, in allen Fällen nur ein einziges Condensationsprodukt entstand, das stets analog den Condensationsprodukten aus Benzoylaceton und Phenolen zusammengesetzt war.

Dass ad 3) die Krystallisationsfähigkeit bei Acetyl- und Methyl-Derivaten bedeutend erhöht wird, während die freien Basen zum grössten Teile auch hier amorph sind.

B. Darstellung und Charakteristik des Phenylacetylacetophenons.

Der Weg zur Darstellung dieses bisher noch nicht bekannten 1.3 Diketons ist durch Claisen's Methode der Condensation von Keton mit Säureester mittels Natriumalkoholat gegeben. Aus Phenylessigsäureäthylester, Acetophenon und Natriumäthylat erhält man unter gewissen einzuhaltenden Bedingungen das β-Diketon in einer Ausbeute

von 40—50 % der auf Acetophenon berechneten Menge. Die Darstellung veranschaulicht die folgende Gleichung:

$$\text{I. } C_6H_5 . CH_2 . COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5CH_2 . C(OC_2H_5)_2(ONa) ;$$

$$\text{II. } C_6H_5 . CH_2 . C(OC_2H_5)_2(ONa) + H_2 CH . CO . C_6H_5$$

$$\rightarrow C_6H_5 . CH_2\ C(ONa) = CH . CO . C_6H_5 + 2C_2H_5OH.$$

Im Gegensatz zum Phenylacetylaceton, eines vor längerer Zeit von E. Fischer und C. Bülow[1]) durch Verseifung von Phenylacetylacetessigester dargestelltes β-Diketon ist das Phenylacetylacetophenon eine feste, schön krystallinische Verbindung. —

Durch eine Reihe typischer Reactionen ist es als 1.3 Diketon genügend charakterisiert worden.

Wie alle diese Körper zeigt es in seinem Verhalten zu Hydroxylamin und den substituierten Hydrazinen die besondere Eigentümlichkeit, dass die Bildung von Dioximen und Dihydrazonen nicht beobachtet werden konnte, während Monoxime und Monohydrazone ganz besonders leicht entstehen, indessen so unbeständig sind, dass sie sofort in die ihnen entsprechenden Isoxazole und Pyrazole übergehen. Diese Reaction deutet darauf hin, dass nach dem Eintritt der Oxim- resp. Hydrazongruppe das labile Wasserstoffatom des zwischen den beiden Ketogruppen stehenden Methylens unter Bindungsverschiebung an den benachbarten Sauerstoff der Ketogruppe geht. Den Zwischenprodukten kommen also z. B. die Formeln zu:

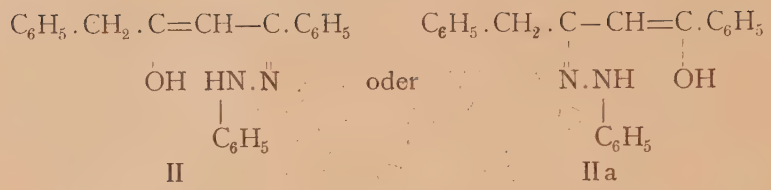
$$C_6H_5 . CH_2 . C(OH)=CH-C(HO.N)=C_6H_5 \quad \text{I}$$

oder

$$C_6H_5 . CH_2 . C(N.OH)-CH=C(HO).C_6H_5 \quad \text{Ia}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18. 2136. [1885].

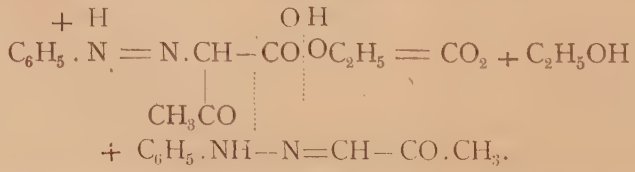
bezw.



II IIa

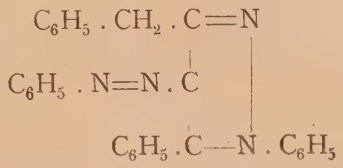
Aus I und Ia werden dann unter H_2O-Austritt 3 Phenyl-5 benzyl- und 3 Benzyl-5phenylisoxazol und aus II und IIa 1.3 Diphenyl-5 benzyl- und 1.5 Diphenyl- 3 benzylpyrazol entstehen. Eine definitive Entscheidung darüber, welche von den je zwei möglichen stellungsisomeren Verbindungen I oder Ia, II oder IIa, von denen nur je eine gefasst werden konnte, thatsächlich gebildet sind, liess sich nicht erbringen.

Diazoverbindungen aller Art wirken leicht und glatt auf Phenylacetylacetophenon ein unter Bildung von Azocombinationen. Ueberhaupt entstehen ja, wie bekannt, bei ihrer Combination mit geeigneten aliphatischen Substanzen nur in einigen seltenen Fällen, wie bei der Wechselwirkung zwischen Diazobenzolchlorid und Malonsäureester in primärer Reaction unzweifelhafte Hydrazone, durch die Bülow'sche Reaction charakterisiert, ganz überwiegend bilden sie sich indessen dann, wenn nach der Vereinigung der Diazoniumverbindung mit dem aliphatischen Componenten solche Molekularabspaltungen eintreten, dass die Stickstoffmolekel nunmehr mit einem endständigen Kohlenstoffatom vereinigt ist. Es geht z. B. |Anilin-azo|-acetessigester nach der Abspaltung der Carboxäthylgruppe über in das Brenztraubensäure Aldehydrazon:



Auch die Azokombinationen des Phenylacetylacetophenons liefern bei der Behandlung mit Hydroxylamin und substi-

tuierten Hydrazinen Azo-isoxazole und -pyrazole, an denen am Kohlenstoff 4 des heterocyklischen Ringes der Azorest hängt:

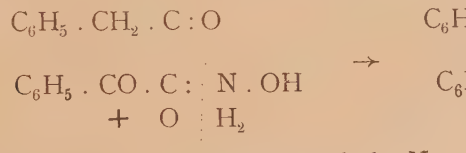


Theoretisch sind ganz analog den obigen Betrachtungen je zwei stellungsisomere Verbindungen möglich.

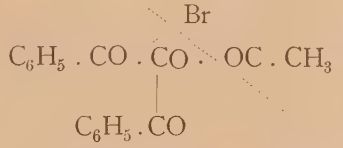
Ein besonderes Interesse verdient die Isonitroso-Verbindung des neuen Diketons:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . C{=}(N . OH) . CO . C_6H_5.$$

Man kann sie auffassen als das Monoxim eines 1.2.3 Triketons, in dem das mittlere Sauerstoffatom durch den Hydroxylaminrest ersetzt worden ist. Man dürfte deshalb annehmen, dass man aus ihr, durch Abspaltung von Hydroxylamin zum Benzyl-phenyl-triketon würde gelangen können:



ebenso wie H. v. Pechmann und de Neufville[1]) das symmetrisch gebaute Diphenyltriketon gewannen, als sie Isonitrosodibenzoylmethan mit salpetriger Säure behandelten, oder aber als sie das aus Dibenzoylmethan hergestellte Dibenzoylmonobromcarbinolacetat im Vacuum destillierten:



Beide Methoden führten hier zu keinem befriedigenden Endresultat. Aus der Isonitrosoverbindung des Phenylacetyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23. 3376. [1890].

acetophenons resultierte, trotz vieler Versuche, nur ein einzigesmal ein vom Ausgangsmaterial verschiedener stickstofffreier Körper, der die von H. v. Pechmann und de Neufville für Diphenyltriketon angegebene charakteristische Reaction: Blaufärbung einer mit conc. H_2SO_4 versetzten Benzollösung, ebenfalls gab, der aber nur in so geringer Menge entstanden war, dass ein analysenreiner Körper daraus nicht erhalten werden konnte und infolgedessen, da die Analyse fehlt, auch nicht als das gesuchte Triketon angesprochen werden konnte. Dass aus der Bromierungsmethode ebenfalls das gesuchte Triketon nicht erhalten wurde, nimmt nicht Wunder, da bereits H. v. Pechmann und de Neufville, an gleicher Stelle wie oben, angeben, dass diese Methode keine allgemeine sei. Aus Benzoylaceton und Acetylaceton gelang es oben genannten Autoren nicht zum Phenyl-methyl- resp. Dimethyl-1.2.3 Triketon zu kommen. Die Bromierung scheint also nicht allein die den zwei Ketogruppen benachbarte Methylengruppe anzugreifen, sondern gleichzeitig auch andere aliphatische Gruppen, so dass bei der Destillation im Vacuum aus dem betreffenden Bromid kein Acetylbromid abgespalten werden kann.

In neuester Zeit veröffentlichte Franz Sachs und Hermann Barschall[1]) eine Abhandlung »Ueber das Triketopentan«. Auch sie hatten die von H. v. Pechmann angegebenen Wege zur Darstellung des Triketons aus Dibenzoylmethan zur Herstellung des Triketopentans angewandt, ebenfalls aber ohne Erfolg. Hingegen führte sie folgender Weg zum Ziele. Acetylaceton mit Nitroso-Dialkylanilin kondensiert, geht unter H_2O-Austritt zusammen nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH\ .\ CO \\ \qquad\qquad \diagdown CH_2 \\ CH_3\ .\ CO \end{array} + ON\ .\ C_6H_4\ .\ NX_2 \rightarrow \begin{array}{l} CH_3\ .\ CO \\ \qquad\qquad \diagdown C = N\ .\ C_6H_4\ .\ NX_2 \\ CH_3\ .\ CO \end{array}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 3047. [1901].

und dieses Condensationsprodukt spaltet sich — in ätherischer Lösung mit verd. H_2SO_4 geschüttelt — so, dass neben Dialkylphenylendiamin das Triketopentan entsteht. Offenbar ist dies ein allgemeiner Weg zur Darstellung von 1.2.3 Triketo-Verbindungen aus β-Diketonen und wäre auch beim Phenylacetylacetophenon anwendbar.

Bei den oben genannten Versuchen das Isonitrosophenylacetylacetophenon in Hydroxylamin und Triketon zu spalten, war stets ein Geruch nach Blausäure bemerkbar, eine Beobachtung, die auf eine vollständige Aufspaltung des Mol. schliessen liess. Beim Isonitrosoacetophenon ist bereits von Claisen und Manasse[1]) eine ähnliche Zerlegung beobachtet worden:

$$C_6H_5 . CO . C(H)=N . OH \rightarrow C_6H_5 . CO . CN + H_2O$$
$$\rightarrow C_6H_5 . COOH + HCN.$$

Im obigen Falle hätte die Aufspaltung des Mol. folgendermassen vor sich gehen müssen:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO + OH \qquad C_6H_5 . CH_2 . COOH$$
$$C=N . OH \quad H \rightarrow \qquad CN$$
$$C_6H_5 . CO \qquad C_6H_5 . CO$$

und

$$C_6H_5 . CO . CN + H_2O \rightarrow C_6H_5 . COOH + HCN.$$

Endprodukte der Aufspaltung wären demnach Blausäure, Benzoesäure und Phenylessigsäure. Durch Erhitzen der alkalischen Lösung des Isonitrosophenylacetylacetophenons und nachfolgendem Ansäuern liessen sich in der That die theoretisch vorhergesehenen Endprodukte fassen. Neben geringen Mengen Phenylessigsäure konnte Blausäure und Benzoesäure isoliert und unzweifelhaft nachgewiesen werden.

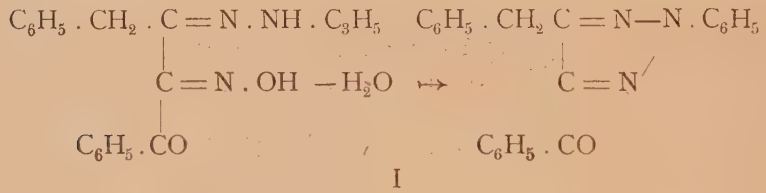
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 20. 2195. [1887].

Weiterhin war die Frage zu entscheiden, wie sich das Isonitrosophenylacetylacetophenon gegen Hydrazin bezw. Hydroxylamin verhalten würde. Es konnten sich dabei

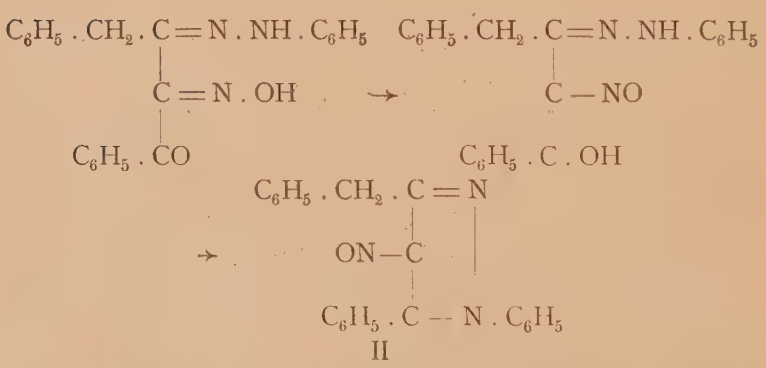
1) zwei Mol. der letztgenannten Basen mit einer Mol. der Isonitrosoverbindung vereinigen,

2) konnten, ganz abgesehen von der möglichen Stellungsisomerie, — trotz der zwei vorhandenen Ketogruppen — nur äquimolekulare Mengen beider Körper mit einander reagieren, aus denen dann

3) durch Atomverschiebung und Wasserabspaltung sich I Osotriazole [Pyrro-(a.a)-diazole] oder II Pyrazole [Pyrro-a-monazole]

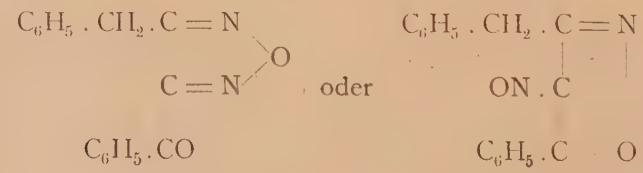


I



II

bezw. Furazane [Furo-(a.a)-diazole] oder Isoxazole [Furro-a-monazole]



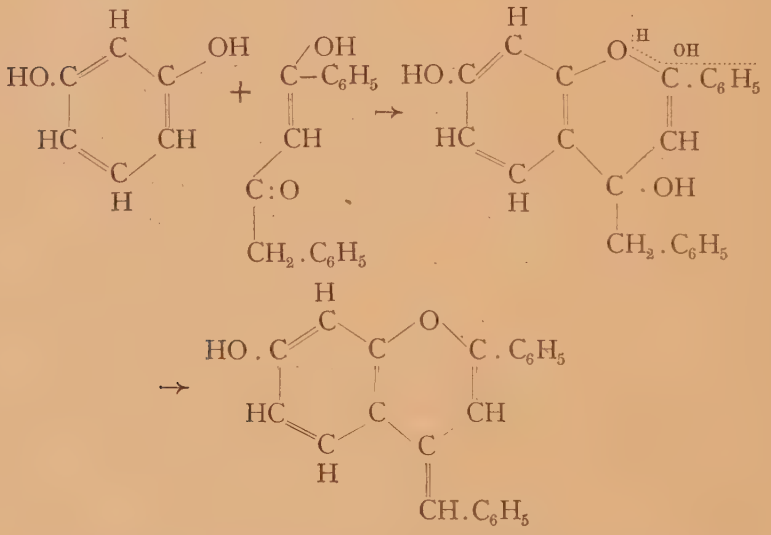
hätten bilden können. Die Versuche haben ergeben, dass die Fälle 1 und 3 nicht eintreten, dass sich glatt Hydrazoxime bezw. Dioxime als Endprodukte bilden. Eine H_2O-Abspaltung im obigen Sinne gelang selbst bei Einwirkung stark wasserentziehender Mittel wie conc. Schwefelsäure oder Essigsäureanhydrid auf Dioxime nicht.

C. Condensation des Phenylacetylacetophenons mit Phenolen.

Bei ihren Studien in der Cumarinreihe kamen H. v. Pechmann und seine Schüler zu dem Resultat, dass sich die β-Ketosäuren mit Phenolen nur dann glatt oder wenigstens mit guter Ausbeute zusammenlegen lassen, wenn letztere mehrwertig sind und besonders wieder dann, wenn die Hydroxylgruppen in meta-Stellung zu einander stehen. Die gleichen Beobachtungen haben H. Wagner und W. v. Sicherer gemacht bei ihren Condensationen der Phenole mit 1.3 Diketonen und in vorliegender Arbeit finden diese Beobachtungen eine weitere Bestätigung. Das Phenylacetylacetophenon liefert mit reinem Phenol in wenig Eisessig gelöst beim Einleiten von gasförmiger trockner Salzsäure kein fassbares Produkt. Beim Versuch wurde die Operation erst nach 6 Stunden unterbrochen, die Färbung der Lösung war schwach gelbrot, auf Zusatz von wässriger Salzsäure fiel nur Ausgangsmaterial aus. Ganz analog dem Phenol verhält sich das Hydrochinon. Dagegen liefert die Condensation mit Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Oxyhydrochinon und Orcin verschiedenfarbige Körper in zum Teil recht guten Ausbeuten, so erhält man z. B. aus Resorcin und Phenylacetylacetophenon ein Pyranol in einer Ausbeute von 95% der Theorie.

Die Condensation selbst geht stets derart vor sich, dass — analog der Condensation der Phenole mit Benzoylaceton — 2 Mol. Wasser austreten unter dem wasserentziehenden Einfluss der Salzsäure. Es bilden sich mit anderen Worten auch hier stets Anhydropyranole.

Als Typus der Condensation der Phenole mit Phenylacetylacetophenon mag folgendes Schema dienen, bei dem als Phenol Resorcin gewählt ist:



Es tritt also, wie auch schon oben erwähnt, bei der Condensation des Hydroxyl des in Keto-Enolform reagierenden Diketons mit dem Wasserstoffatom einer Phenolhydroxylgruppe aus und gleichzeitig wandert das der in Reaction getretenen Phenolhydroxylgruppe orthoständige Kernwasserstoffatom unter Ringschliessung an die Ketogruppe des Diketons; dieses hypothetische Zwischenprodukt spaltet dann sofort unter Hinzuziehung eines Wasserstoffatoms des der Phenylgruppe benachbarten Methylens mit dem neugebildeten Hydroxyl Wasser ab. Dem Endprodukt kommt nach oben erläuterter Nomenklatur der Name: 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7 oxy-[1.4 benzopyranol] resp. . . . chromanol zu.

Die erhaltenen Farbstoffe besitzen schwach basische Eigenschaften, was nach der bereits citierten Arbeit Adolf Bayers »Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs« nicht Wunder nimmt, da sie die zur Salzbildung besonders geeignete Pyrongruppe besitzen. Man erhält bei der Condensation nicht die freien Basen, sondern die Hydrochloride. Diese sind sämtlich charakterisiert durch ihre leichte Zersetzlichkeit. Im Vacuumexsiccator verlieren sie alle HCl und H_2O, einige verwittern schon innerhalb weniger Stunden beim Liegenlassen an der Luft, wie das aus Resorcin und Phenylacetylacetophenon erhaltene Salz. Mit Wasser dissociieren sie in Säure und Base. Durch Titrationen der freien Säure wurde bei dem aus Phloroglucin und Phenylacetylacetophenon erhaltenen relativ beständigen Hydrochlorid nachgewiesen, dass unter bestimmten Bedingungen die Dissociation nicht, wie bei den Hydrochloriden der Flavonderivate quantitativ verläuft. Zu den Versuchen wurde 8mal je 1 gr des Hydrochlorids mit 50 ccm dest. Wasser unter wiederholtem Umschütteln stehen gelassen und nach verschieden langer Zeit die vom Ungelösten abfiltrierte mit 20 ccm Wasser nachgespülte Säure titriert. Die Resultate sind die folgenden:

Zur Titration wurde eine NaOH benutzt, von der 100 ccm = 26.42 ccm Normal NaOH entsprachen.

gr Hydrochlorid	nach Tagen	verbr. ccm NaOH	gr. HCl entspr.	auf 1 gr HCl Salz berechnet	Mittel
0.9990	1	2.6	0.0251	0.0251	0.0249 gr HCl
0.9990	1	2.55	0.0246	0.0246	
1.0005	2	2.6	0.0251	0.0251	0.0251 „ „
1.0010	2	2.6	0.0251	0.0250	
1.0000	6	2.7	0.0260	0.0260	0.0264 „ „
1.0020	6	2.78	0.0268	0.0267	
0.9970	7	2.68	0.0258	0.0259	0.0261 „ „
0.9895	7	2.70	0.0260	0.0263	

Berechnet auf $C_{22}H_{16}O_3 . HCl . H_2O$, ergiebt aber

$$HCl = 9.55\%$$

1 gr des Hydrochlorids enthält demnach 0 . 0955 gr HCl. Von der theoretisch berechneten Menge Salzsäure konnte durch Dissociation bei obigen Bedingungen nur 27.2% abgespalten werden.

Der Verbrennung und der Derivate zufolge besitzen die Hydrochloride Krystallwasser, das man direkt nicht bestimmen kann, da beim Trocknen auch Salzsäure mit fortgeht. Die Menge des Krystallwassers wechselt:

Das Resorcin-	Diketon	Cond.	Prod.	enthält	2 Mol.
„ Pyrogallol-	„	„	„	„	1 „
„ Phloroglucin-	„	„	„	„	1 „
„ Oxyhydrochinon-	„	„	„	„	1½ „
„ Orcin-	„	„	„	„	4 „

Krystallwasser.

Auch mit anderen Säuren bilden die Chromanole leicht Salze. Sulfate, Platinchlorwasserstoffsaure, Cobalticyanwasserstoffsaure Salze erhält man direkt aus der alkoholischen resp. eisessigsauren Lösung der Hydrochloride durch Zusatz der betreffenden Säure. Charakteristisch vor allem aber sind die Salze der Pikrinsäure. Sie sind sämtlich schwerlösliche gut krystallisierende Verbindungen und besitzen die Eigentümlichkeit ohne Krystallwasser zu krystallisieren. Ihnen allen liegt also offenbar die Anhydroformel zu Grunde. Deshalb darf man wohl auch schliessen, dass die Hydrochloride analog zusammengesetzt sind, dass das Wasser, welches sie der Analyse zufolge haben, als Krystallwasser aufzufassen ist. Ein weiterer Beweis dafür ist der Umstand, dass man bei schwefelsauren Salzen durch Trocknen direkt den Krystallwassergehalt bestimmen kann. Aehnlich wie die Hydrochloride, wenn auch weniger leicht wie diese, dissociieren durch Wasser sämtliche anderen Salze in Säure und Farbstoffbase.

Aus der alkoholischen resp. eisessigsauren Lösung der Hydrochloride fällt wässrige Natriumacetatlösung die je nach

dem angewandten Phenol verschieden gefärbten Basen. Dieselben sind mit Ausnahme des aus Phenylacctylacetophenon und Oxyhydrochinon erhaltenen Produktes, welches aus Alkohol in rubinroten kleinen Stäbchen krystallisiert, amorphe Körper, die sich schwer reinigen lassen und hartnäckig Wasser zurückhalten. Zur Analyse mussten sie wiederholt umgefällt und sorgsam bei höherer Temperatur im Vacuum oder im Wasserstoffatome getrocknet werden, und doch differieren die bei der Analyse erhaltenen Resultate mit der Theorie beträchtlich. Da jedoch ihre verschiedensten Derivate auf die theoretisch berechneten Formeln stimmende Analysen geben, da ferner die einzige krystallisierende freie Base ebenfalls der Analyse zufolge die theoretisch vorausgesehene Zusammensetzung zeigt, so muss den amorphen Farbstoffbasen die analoge Formel zukommen.

Spaltungen der aus Phenylacetylacetophenon und Phenolen erhaltenen Chromanole.

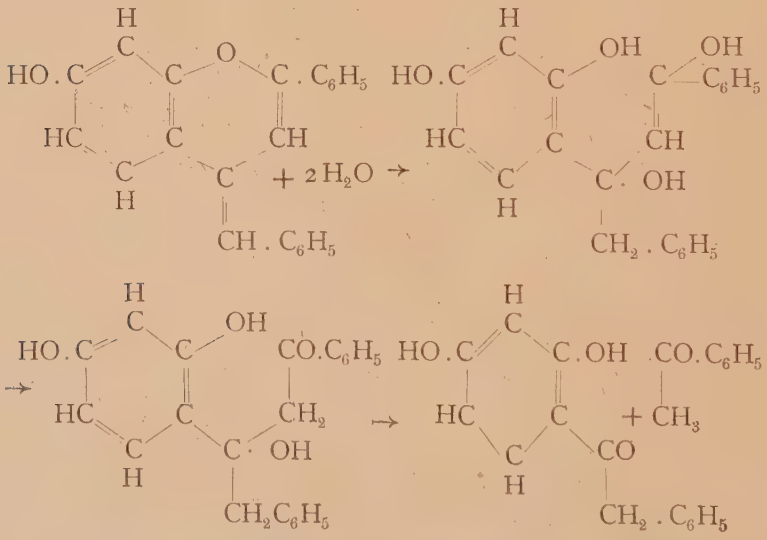
Bereits weiter oben ist darauf hingewiesen worden, dass zur Erkenntnis der Konstitution der Chromone und Chromanole die Spaltung durch Alkali von grosser Bedeutung sei. An derselben Stelle ist eine solche Spaltung, nämlich die des Resorcin-Benzoylaceton Condensationsproduktes, eingehender beschrieben worden.

Im Gegensatz zu den aus Benzoylaceton mit Phenolen erhaltenen Chromanolen sind die aus Phenylacetylacetophenon dargestellten ungleich schwerer spaltbar. Während z. B. die Spaltung des Resorcin-Benzoylaceton Condensationsproduktes nach 20—30 minutenlangem Kochen der 10%igen alkalischen Lösung [1]) beendet ist, musste das Resorcin-Phenylacetylacetophenon mehrere Stunden mit koncentriertestem Alkali gekocht werden, ehe das entstandene Acetophenon vollständig

[1]) H. Wagner. Inaugural-Dissertation.

übergetrieben war; und das Resorcinkondensationsprodukt spaltet sich von sämtlichen aus Phenylacetylacetophenon hergestellten Chromanolen am glattesten und leichtesten.

Annähernd gleich gut geht die Spaltung des Phloroglucin-Diketon Condensationsproduktes, hingegen bei allen anderen wurde durch Kochen mit Alkali — selbst durch Schmelze — nur die allergeringsten Mengen Acetophenon aus je 10—12 gr des Chromanols erhalten neben anderen nicht zu reinigenden, teilweise harzigen Produkten. Nur bei der Spaltung des Resorcin- und des Phloroglucin Condensationsproduktes konnten die neben Acetophenon entstehenden Körper isoliert und gereinigt werden, allerdings wurden dieselben auch nur in sehr geringer Menge erhalten. Immerhin ist dadurch der Beweis geliefert, dass die aus Phenylacetylacetophenon und Phenolen hergestellten Chromanole sich ganz analog den bisher bekannten zerlegen. Das Schema der Spaltung des Resorcin-Phenylacetylacetophenons ist folgendes:



Die Endprodukte sind also Acetophenon und Resorcylbenzyl-keton.

Das Auftreten von Resacetophenon bei der Spaltung des aus Resorcin und Benzoylaceton gebildeten Chromanols beweist, dass bei der Condensation das einer Hydroxylgruppe benachbarte HAtom an der Reaction beteiligt gewesen ist. Dem Resacetophenon ist höchst wahrscheinlich das bisher noch nicht bekannte Resorcylbenzyl-keton analog zusammengesetzt, und die Annahme, dass auch bei der Resorcin-Phenylacetylacetophenon Condensation das einer Phenolhydroxylgruppe benachbarte HAtom in Reaction getreten ist, dürfte berechtigt sein.

Durch das Auftreten des Acetophenons neben dem Resorcyl-benzyl-keton bei der Spaltung ist aber gleichzeitig bewiesen, dass bei dem Chromanol die Phenylgruppe in 2, die Benzylgruppe in 4 Stellung steht.

Da bei allen anderen Spaltungen der Condensationsprodukte aus Phenylacetylacetophenon mit Phenolen Acetophenon stets mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, so ist zu folgern, dass allen Chromanolen die analoge Zusammensetzung zukommt.

Nachweis der Anzahl der freien Hydroxylgruppen der Chromanole.

»Sämtliche zum Nachweis freier Hydroxylgruppen dienenden Reactionen weisen darauf hin, dass die Condensationsprodukte stets eine Hydroxylgruppe weniger besitzen als die zu ihrer Darstellung benutzten Phenole.« Es muss also an der Condensationsreaction eine Phenolhydroxylgruppe teilgenommen haben.

Zum Nachweis freier Hydroxylgruppen dient die Ueberführung in Benzoyl-, Acetylderivate sowie in Methyläther.

Zum Benzoylderivat gelangt man stets, wenn man das Hydrochlorid des betr. Chromanols in alkoholischem oder wässrigem Alkali löst und in der Kälte nach Schotten-

Baumann mit Benzoylchlorid schüttelt. Meist erhält man auf diesem Wege schmierige, wenig verlockend aussehende Produkte, aus denen man aber durch Alkohol die reinen Benzoylderivate erhalten kann.

Die Acetylderivate der sich vom Phenylacetylacetophenon ableitenden Chromanole können zum grossen Teil durch Kochen einer mit geschmolzenem Natriumacetat versetzten eisessigsauren Lösung der Hydrochloride mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten werden. Nur bei einigen gelangt man so nicht zum Ziele, beim Orcin- und Phloroglucinkondensationsprodukt. Hier muss man nach Schotten-Baumann acetylieren oder einfacher und bequemer der Art, dass man das Hydrochlorid in einer bestimmten Mischung von Essigsäureanhydrid mit Pyridin [1]) — 3 : 22 — löst, es gelinde erwärmt und dann Wasser bis zur Trübung zugiebt und wieder zur klaren Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Acetat krystallinisch ab.

Aehnlich liegt der Fall bei den Methyläthern. Durch Kochen der methylalkoholischen, alkalischen Lösung des Hydrochlorids mit Jodmethyl bis zur neutralen Reaction gelangt man beim Resorcin- und Orcinkondensationsprodukt leicht zu den entsprechenden Aethern. Mit geringer Ausbeute und unter der Vorsicht, erst 1 Mol. Natrium in Methylalkohol zu lösen, darauf das Hydrochlorid zuzugeben und mit überschüssigem, auf $2^1/_2$ Mol. berechneten, Jodmethyl zu kochen bis zur neutralen Reaction, dann erst das 2te Mol. Natrium in methylalkoholischer Lösung zuzugeben und wieder bis zur neutralen Reaction zu kochen, gelang es den Dimethyläther des Pyrogallolkondensationsproduktes zu erhalten. Hingegen konnte der Methyläther des aus Phloroglucin und Diketon gebildeten Chromanols nur durch Methylieren mit Dimethylsulfat erhalten werden.

Ueber die Stellung der Hydroxylgruppen bei den einzelnen Chromanolen ist folgendes zu bemerken. Zum Teil

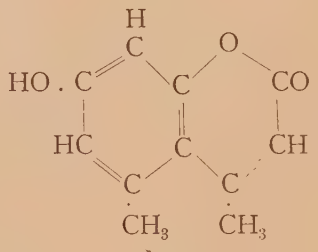
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 3354. [1901].

ist ihre Stellung durch das angewandte Phenol bestimmt. So kann das Condensationsprodukt aus 1.3 Diketon mit Pyrogallol nur ein 7.8 Dioxychromanol sein, das mit Phloroglucin nur ein 5.7 Dioxychromanol. Anders dagegen ist es beim Resorcinkondensationsprodukt. Hier sind in dieser Beziehung 2 Isomere möglich. Die freie Hydroxylgruppe kann entweder in 5 oder in 7 Stellung stehen. Da das bei der Spaltung des aus Phenylacetylacetophenon und Resorcin dargestellten Chromanols entstandene Resorcyl-benzyl-keton nicht bekannt ist, andererseits in so geringer Menge erhalten wurde, dass eine Bestimmung der Stellung der Hydroxylgruppen auf irgend einem Wege unmöglich war, da hingegen alle bis jetzt mit Resorcin und β-Diketon erhaltenen Chromanole die Hydroxylgruppe in 7 Stellung haben, wie z. B. bei der Spaltung der betr. Körper in Resacetophenon resp. Benzoresorcin nachgewiesen wurde, so ist wohl anzunehmen, dass auch bei vorliegendem Condensationsprodukte die Stellung der Hydroxylgruppe bei 7 die richtige ist.

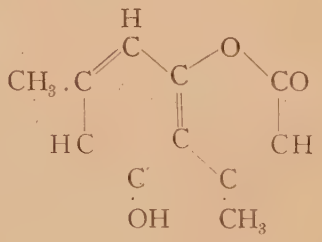
Eine offene Frage, die durch vorliegende Arbeit nicht gelöst werden konnte, bildet die Stellung der Methyl- und der Hydroxylgruppe beim Condensationsprodukt des Phenylacetylacetophenons mit Orcin. Es ist dieses die einzige Condensation, die 2 durch ihre Farbe und ihre anderen Eigenschaften (Löslichkeit, Fluorescenz in conc. schwefelsaurer Lösung) verschiedene Körper geliefert hat, als Hauptprodukt einen roten Körper und daneben, allerdings nur in geringster Menge ein gelbes warzenförmig kryst. Produkt. Da das benutzte Orcin sowohl als das Diketon rein waren, so kann man eigentlich nur annehmen, dass die beiden erhaltenen Körper Isomere sind, und zwar nicht verschieden durch die Stellung der Methyl- resp. Benzylgruppe, sondern durch Stellung der Methyl- und Hydroxylgruppe. Da das Hydrochlorid des Resorcin-Diketons, welches wie angenommen, die freie Hydroxylgruppe in 7 Stellung stehen hat, gelb gefärbt ist, andererseits eine 5 Stellung des Hydroxyls durch die nähere Stellung zur chromophoren Gruppe intensiver färben-

den Einfluss haben könnte, so ist wohl das Condensationsprodukt aus Orcin und Diketon aufzufassen als ein 5 Oxy-7 methyl-chromanol.

Aus Orcin und Acetessigester erhielten seiner Zeit H. v. Pechmann und J. B. Cohen [1]) ein Oxycumarin, dem sie auf Grund der Analogie der β-Methylumbelliferonsnythese die Formel



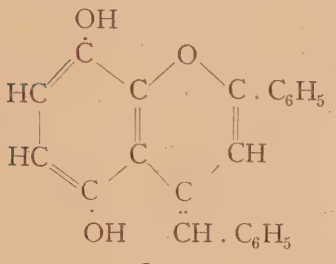
zuschrieben. In einer späteren Arbeit über Cumarine teilt H. v. Pechmann mit [2]), dass diese Ansicht zweifelhaft geworden sei, dass dem Oxycumarin wahrscheinlich die isomere Formel



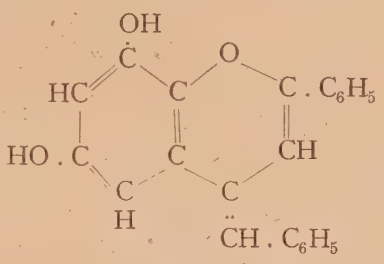
zukomme. Da das aus Resorcin und Acetessigester erhaltene Cumarin die freie Hydroxylgruppe in 7 Stellung besitzt, ebenso wie das entsprechende Chromanol, da überhaupt zwischen den Cumarin- und Chromanol-Synthesen grosse Aehnlichkeiten bestehen, so dürfte wohl auch die Orcinkondensation keine Ausnahmestellung einnehmen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17. 2188. [1884].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 358. [1901].

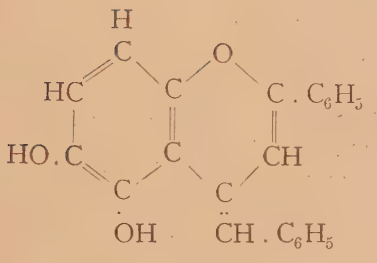
Noch grössere Schwierigkeiten bietet die Stellung der Hydroxylgruppen bei dem Condensationsprodukt aus Phenylacetylacetophenon mit Oxyhydrochinon. Hier können 4 Isomere auftreten, ein 5.8 — 6.8 — 5.6 und 6.7 Dioxychromanol wie folgende Formeln verdeutlichen:



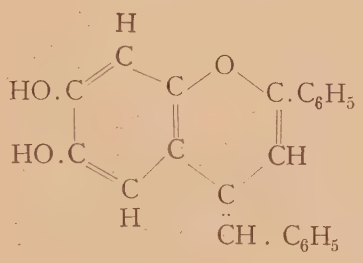
I



II



III

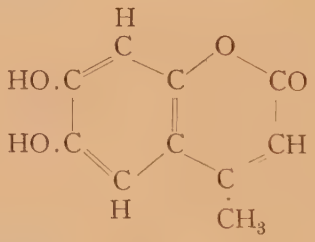


IV

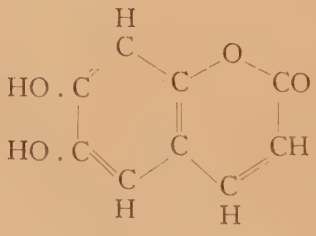
Zur Lösung der Stellungsfragen der Hydroxylgruppen kann die Einwirkung von salpetriger Säure einige Dienste leisten. Bekanntlich tritt beim Nitrosieren von Phenolen die Nitrosogruppe erfahrungsgemäss in para-Stellung zur freien Hydroxylgruppe; ist diese besetzt in ortho-, nie in meta-Stellung. Als Beweis hierfür mag auch dienen, dass das Pyrogallol-Diketon mit salpetriger Säure kein Nitrosoderivat liefert, während das aus Resorcin und Diketon erhaltene Chromanol leicht in eisessigsaurer Lösung mit $NaNO_2$ einen dunkelroten amorphen Körper bildet, der der Analyse zufolge als Mononitrosoderivat aufzufassen ist. Die Nitrosogruppe muss dabei in 6- oder 8-Stellung getreten sein; da

nun aber in Doppelringen, z. B. Naphtalin, die β-Stellungen nur äusserst selten besetzt werden, ist es wahrscheinlich, dass in obigem Falle die Nitrosogruppe in 8 Stellung getreten ist.

Sieht man sich die 4 möglichen Isomeren des aus Oxyhydrochinon und Diketon dargestellten Chromanols an, so könnte nach obigen Erfahrungssätzen nur Formel II ein Nitrosoderivat liefern. Ein Nitrosokörper konnte aber nicht erhalten werden, daraus folgt, dass Formel II als die für das Chromanol nicht wahrscheinliche zu streichen ist. Welche Formel nun aber die richtige ist, ob I, III oder IV muss unentschieden bleiben. Möglicherweise ist Formel IV die allein richtige. Zu dieser Anschauung berechtigt die von H. v. Pechmann und E. v. Krafft [1]) ausgeführte Condensation von Oxyhydrochinon mit Acetessigester, welche zum β-Methyläskuletin führt:

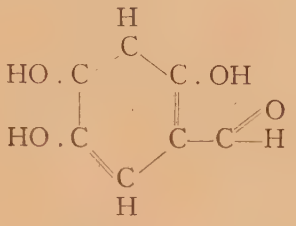


dem Aeskuletin wird aber von Gattermann [2]) auf Grund seiner Aeskuletinsynthese aus Oxyhydrochinonaldehyd die Formel



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 423. [1901].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 288. [1899].

zugeschrieben; denn der Oxyhydrochinonaldehyd besitzt nach Analogie Schlüssen die Formel [1])



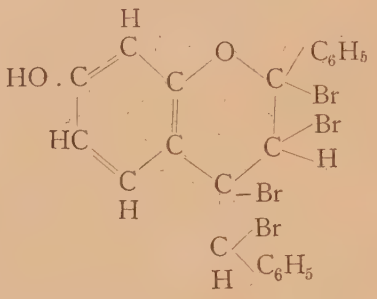
weil bei allen mit Hülfe von Blausäure ausgeführten Synthesen von Oxyaldehyden die Aldehydgruppe »stets in para-Stellung zu einer Hydroxylgruppe getreten ist.«

Nachweis der doppelten Bindungen in der Anhydrochromanolformel.

An der aus Synthese, Spaltung und Hydroxylnachweis konstruierten Formel der aus Phenylacetylacetophenon und Phenolen erhaltenen Anhydrochromanolen bleibt nur noch die Existenz der beiden angenommenen doppelten Bindungen zu beweisen übrig. Dieser Beweis kann leicht durch Bromierung erbracht werden. Saugt man durch die eisessigsaure Lösung des Chromanols unter fortwährendem Umschütteln derselben einen langsamen trocknen Bromstrom, so scheidet sich, ohne dass eine Bromwasserstoffentwicklung zu bemerken ist, ein reichlicher Niederschlag ab. Diese Reaction wurde mit dem vom Resorcin sich ableitenden Chromanole durchgeführt. Der erhaltene Körper war amorph und von orangeroter Farbe. In allen Lösungsmitteln unlöslich, und beim gelinden Erwärmen leicht zersetzlich, konnte er nicht gereinigt werden. Der Analyse nach enthält er

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 283. [1899].

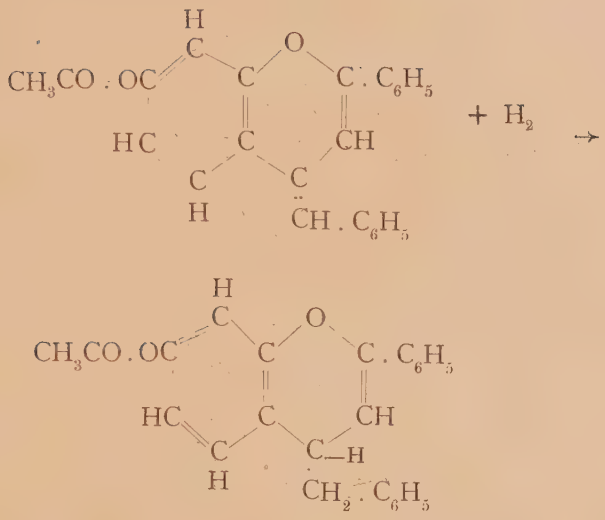
2 Mol. Brom, was der Existenz der zwei angenommenen doppelten Bindungen entspricht. Seine Formel dürfte die folgende sein:



seine Bezeichnung: 2 Phenyl 2.3.4.4 tetrabrom-4.4 anhydrobenzyl-7 oxy-chromanol.

Reduktion der Farbstoffe zu ihren Leukobasen.

Mit Zink und Eisessig lassen sich die Chromanole in der Siedehitze reduzieren. Nach mehrstündigem Kochen kann man aus der eisessigsauren farblosen Lösung nach dem Erkalten amorphe weisse Körper erhalten, die der Analyse zu Folge 2H Atome mehr besitzen als die Anhydroformel der Farbstoffe verlangt. Da sich die Reduktionsprodukte durch Sauerstoff leicht wieder zum Farbstoff oxydieren lassen, so sind sie offenbar als Leukobasen anzusprechen. — Versuche dieser Art wurden durchgeführt mit dem Resorcin-Diketon Condensationsprodukt. Während aber die Leukoverbindung der freien Base äusserst leicht beim Trocknen im H-Strome und einer Temperatur von 30—40 Grad verharzt, ist die aus dem acetylierten Chromanol erhaltene Leukobase relativ beständig. Der Reduktionsvorgang lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:



Diese Leukobasen entsprechen den letzten Reduktionsprodukten der Chromone und werden nach der von Bülow und Wagner vorgeschlagenen Nomenklatur als Chromane oder Benzopyrane bezeichnet.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung und Charakteristik des Phenylacetylacetophenons.

Phenylacetylacetophenon.

$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt am besten nach der für die Gewinnung von Keto-Ketonen im Patent Nr. 40747, 4ter Zusatz [1]) angegebenen Methode.

Zu einer gut gekühlten Mischung von 250 gr trocknem Phenylessigsäureäthylester, 120 gr Acetophenon und 500 ccm trocknem absoluten Aether giebt man 23 gr Natrium in Drahtform und lässt das Ganze anfangs unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen. Ist nach dieser Zeit noch nicht alles Natrium gelöst, so erwärmt man gelinde und lässt nach eingetretener Lösung wieder erkalten, fügt etwas Essigsäure hinzu, und schüttelt mit einer concentrierten Kupferacetatlösung gut durch. Nach einiger Zeit wird das in feinen Nädelchen abgeschiedene grünliche Kupferdiketon abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure im Schütteltrichter zersetzt, mit Aether das Diketon aufgenommen. Der überschüssige Aether wird zum grössten Teil langsam abdestilliert. Lässt man die letzten Reste des Aethers durch Stehenlassen an der Luft verdunsten, so hinterbleibt das Phenylacetylacetophenon in schönen Krystallen, die um so reiner sind, je gründlicher das Kupfersalz mit Alkohol und Aether ausgewaschen ist. Ausbeute: 40—50% des

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23. Ref. 40. [1890.]

angewandten Acetophenons. Aus verdünntem Alkohol, Eisessig oder besser aus Aether erhält man das Diketon in farblosen Prismen. Es ist sehr leicht löslich in Aether, leicht löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Solventien, unlöslich in Ligroin und Wasser. Merkwürdiger Weise schmilzt es nicht scharf, sondern zwischen 54—56%. Seine alkoholische Lösung giebt, mit Eisenchlorid versetzt, eine intensive rote Färbung.

I. 0.0772 gr Substanz gaben 0.2280 gr. CO_2 und 0.0426 gr H_2O
II. 0.1240 gr Substanz gaben 0.3655 gr CO_2 und 0.0680 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{14}O_2$ (238)	I	II
C = 80.67%	80.55	80.39
H = 5.88%	6.13	6.09

Kupfersalz des Phenylacetylacetophenons.

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH . Cu . CH . CO . CH_2 C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad | \qquad\qquad\quad$$
$$\qquad\quad C_6H_5 . CO \qquad CO . C_6H_5.$$

Das wie oben erhaltene Kupferdiketon bildet in reiner Form schwach glänzende, grau-grünliche Nadeln, die unter Zersetzung bei 117° schmelzen.

Es wird am besten aus Chloroform oder Benzol umkrystallisiert. In Alkohol und Aether ist es nur wenig löslich, unlöslich in Ligroin und Wasser.

I. 0.1328 gr Substanz gaben 0.3477 gr CO_2 und 0.0575 gr H_2O
II. 0.1424 gr Substanz gaben 0.0209 gr CuO

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{32}H_{26}O_4Cu$ (537.6)	I	II
C 71.48%	71.40	—
H = 4.85%	4.81	—
Cu 11.8%	—	11.6.

3(5) Phenyl- 5(3) benzyl-isoxazol.

$$C_6H_5 . CH_2 . \overset{5}{C} = \overset{4}{CH} - \overset{3}{C} . C_6H_5$$
$$\overset{1}{O} \quad - \quad \overset{2}{N}$$

Die Condensation des Phenylacetylacetophenons mit Hydroxylamin wurde nach der von Ceresole [1]) angegebenen Methode ausgeführt, indem 5 gr Diketon mit 2 gr (etwas mehr als der berechneten Menge) salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung 3 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurden. Da nach dieser Zeit eine mit Eisenchlorid versetzte Probe keine rote Färbung mehr erzeugte, ein Zeichen, dass unverändertes Diketon nicht mehr vorhanden war, wurde erkalten gelassen, wobei sich das 3(5)Phenyl- 5(3)benzyl-isoxazol in farblosen Prismen ausschied. Den letzten Rest kann man durch Zusatz von Wasser ausfällen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Für die Analyse krystallisiert man das Isoxazol aus Alkohol um.

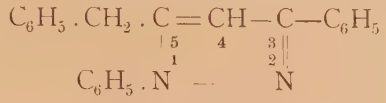
Es schmilzt bei 92°, ist in den gebräuchlichen organischen Solventien mehr oder weniger gut löslich, unlöslich in Wasser.

I. 0.1640 gr Substanz gaben 0.04908 gr CO_2 und 0.0867 gr H_2O
II. 0.1693 gr Substanz gaben 0.5077 gr CO_2 und 0.0890 gr H_2O
III. 0.1445 gr Substanz gaben 8.2 ccm N bei 30° und 736 mm Dr.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{16}H_{13}ON$ (235)	I	II	III
C = 81.70%	81.62	81.79	—
H = 5.53%	5.87	5.84	—
N = 5.96%	—	—	5.96

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17. 812. [1884].

1.3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-pyrazol.



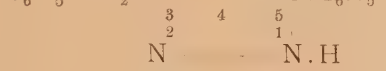
Die Bildung des Pyrazol-Derivates erfolgt analog derjenigen des Isoxazoles durch Kochen einer alkoholischen Lösung von 5 gr Phenylacetylacetophenon mit etwas mehr als der berechneten Menge, d. i. 3.4 gr Phenylhydrazin. Zum Ausfällen und zur gleichzeitigen Entfernung der überschüssigen Base wurde mit verdünnter Essigsäure versetzt und das abgeschiedene Condensationsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 75 % der Theorie.

Das 1.3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-pyrazol hat den Schmelzpunkt 76°; es bildet in reinem Zustande lange farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, ist aber unlöslich in Wasser.

I. 0.1752 gr Substanz gaben 0.5448 gr CO_2 u. 0.0968 gr H_2O
II. 0.1655 gr Substanz gaben 0.5159 gr CO_2 u. 0.0895 gr H_2O
III. 0.1772 gr Substanz gaben 14.8 ccm N bei 25° u. 737 mm.

Berechnet auf:	Gefunden:		
$C_{22}H_{18}N_2$ (310)	I	II	III
C = 85.16 %	84.81	85.02	—
H = 5.81 %	6.14	6.01	—
N = 9.03 %	—	—	9.03

5(3)-Phenyl-3(5)-benzyl-pyrazol.



Die Condensation von Phenylacetylacetophenon mit Semikarbazid führt nicht, wie man annehmen sollte, zu einem Phenyl-benzyl-pyrazolkarbonsäureamid, sondern unter Abspaltung von Carbaminsäure gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5 + H_2N . CO . NH . NH_2 = CO_2 + H_2O + NH_3 + C_{16}H_{14}N_2$$

zu einem Pyrazol.

5 gr Diketon, gelöst in Alkohol, werden mit einer ganz concentrierten Lösung von 2.3 gr salzsaurem Semikarbazid versetzt, dann überschüssiges Natriumacetat hinzugefügt, das Ganze schwach auf dem Wasserbade erwärmt und nach einiger Zeit das Condensationsprodukt durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden. Es scheidet sich in den meisten Fällen zunächst als Oel ab, das indessen bald krystallinisch erstarrt. 5(3)-Phenyl-3(5)-benzyl-pyrazol, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 90.5 bis 91 °. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und anderen Solventien, unlöslich in Wasser.

I. 0.1208 gr Substanz gaben 0.3630 gr CO_2 und 0.0677 gr H_2O
II. 0.1001 gr Substanz gaben 10.9 ccm N bei 17 ° u. 733 mm Dr.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{14}N_2$ (234)	I	II
C = 82.05 %	81.95	—
H = 5.98 %	6.23	—
N = 11.97 %	—	12.01

[Anilin-azo]-phenylacetylacetophenon.

$$C_6H_5 . N = N — CH(CO . CH_2 . C_6H_5)(CO . C_6H_5)$$

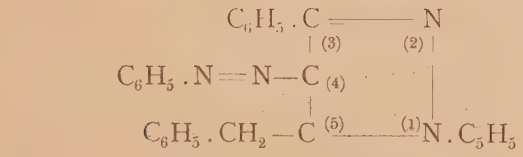
2 gr Anilin werden unter Vermeidung eines wesentlichen Ueberschusses von salpetriger Säure nach bekannter Methode in eine möglichst concentrierte, wässrige Diazoniumchloridlösung übergeführt, die man dann zu einer Solution von 5 gr Diketon in 120 ccm Alkohol hinzulaufen lässt. Lässt man langsam eine concentrierte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat zutropfen, so bildet sich

ein dicker, gelber Niederschlag, der sich zum Teil in öliger Form am Boden absetzt. Er wird durch eben genügend Alkohol wieder in Lösung gebracht und scheidet sich dann bald abermals, jetzt indessen vollkommen krystallinisch, wieder aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man das [Anilin-azo]-phenylacetylacetophenon als gelbe, glänzende Nadeln, die bei 119—120° schmelzen. Die Ausbeute an rohem Condensationsprodukt ist fast quantitativ, es ist in den gebräuchlichen Solventien mehr oder weniger gut löslich und wird von reiner concentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen, die sich durch Zusatz von oxydierenden Mitteln nicht ändert. Reduktionsmittel entfärben die sauren, neutralen und alkalischen gelben Lösungen des Azokörpers, je nach ihrer Natur, schnell oder langsam.

I. 0.1051 gr Substanz gaben 0.2965 gr CO_2 u. 0.0553 gr H_2O
II. 0.1616 gr Substanz gaben 0.4570 gr CO_2 u. 0.0800 gr H_2O
III. 0.1387 gr Substanz gaben 10.4 ccm N bei 28° u. 738 mm

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{22}H_{18}O_2N_2$ (342)	I	II	III
C = 77.19 %	76.95	77.13	—
H = 5.26 %	5.85	5.50	—
N = 8.19 %	—	—	7.98

1.3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-4-[anilin-azo]-pyrazol.



2 gr [anilin-azo]-phenylacetylacetophenon wurden in Alkohol gelöst und mit 5 gr, d. h. mit einem sehr grossen Ueberschuss von Phenylhydrazin zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Dabei färbt sich die Lösung orangerot, und wenn man dann mit genügend

verdünnter Essigsäure versetzt, so krystallisiert beim langsamen Erkalten ein gleich gefärbter Körper aus, der, aus Alkohol oder Eisessig umgelöst, in orangeroten, glänzenden Nadeln erhalten werden kann. Er schmilzt bei 150°, ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln und lässt sich fast unzersetzt destillieren.

Seine Bildung veranschaulicht die Gleichung:

$$C_{22}H_{18}O_2N_2 + C_6H_5 . N_2H_3 . = 2H_2O + C_{28}H_{22}N_4,$$

woraus hervorgeht, dass trotz der gegebenen Möglichkeit, nicht zwei Molekeln Phenylhydrazin in Reaction getreten sind, sondern nur eine unter gleichzeitiger Bildung des Pyrazolringes. Diese Erscheinung dürfte ihren Grund darin haben, dass das [Anilin-azo]-phenylacetylacetophenon nicht die Diketo- sondern die Keto-Enolform besitzt. Von concentrierter Schwefelsäure wird das 1.5(3)-Diphenyl-3(5)-benzyl-4-[anilinazo]-pyrazol mit rein gelber Farbe aufgenommen; Zusatz von Kaliumbichromat oder Eisenchlorid ändern die Nüance nicht wesentlich. Es stimmt also in allen erwähnten Eigenschaften mit dem analog zusammengesetzten »Benzolazotriphenylpyrazol« überein, welches Beyer und Claisen [1]) aus Benzolazodibenzoylmethan und Phenylhydrazin, und H. v. Pechmann und de Neufville [2]) aus Diphenyltriketon und derselben Base gewonnen haben.

I. 0.1325 gr Substanz gaben 16 ccm N bei 16° und 731 mm.
II. 0.1182 gr Substanz gaben 0.3505 gr CO_2 und 0.0572 gr H_2.

Berechnet auf:	Gefunden:	
$C_{28}H_{22}N_4$ (414)	I	II
C = 81.16%	—	80.87
H = 5.31%	—	5.38
N = 13.52%	13.53	—

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21. 1697. [1888].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 23. 3383. [1890].

Isonitroso-phenylacetylacetophenon

entsteht gemäss der Gleichung:

$C_6H_5 . CH_2 . CO$

$$\begin{array}{l} CH_2 + C_5H_{11} . NO = C_5H_{11} . OH \\ | \\ C_6H_5 . CO \end{array}$$

$$+ C_6H_5 . CH_2 . CO$$

$$C = N . OH$$

$$C_6H_5 . CO$$

wenn man 5 gr Diketon in 10 ccm Chloroform löst und unter Kühlung zunächst 3—4 gr Amylnitrit, dann 1 ccm alkoholische Salzsäure hinzufügt. Versetzt man nach etwa einer halben Stunde die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Ligroin, so erhält man einen reichlichen Niederschlag des Isonitrosodiketons. Aus Alkohol umkrystallisiert, scheidet sich der Körper in farblosen Nadeln aus, die bei 131° unter Zersetzung schmelzen.

Isonitrosophenylacetylacetophenon wird von Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht, von Ligroin und Wasser nicht gelöst. Natronlauge und Schwefelsäure lösen es mit gelber Farbe.

I. 0.2245 gr Substanz gaben 0.5915 gr CO_2 und 0.1060 gr H_2O
II. 0.1635 gr Substanz gaben 8 ccm N bei 20° und 722 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{13}O_3N$ (267)	I	II
C = 71.91%	71,86	—
H = 4.87%	5.24	—
N = 5.29%	—	5.31

Durch Kochen mit Natronlauge oder Säuren, wobei die gelbe Farbe der Lösung verschwindet, ja selbst beim andauernden Sieden mit Alkohol, tritt Zersetzung ein im bereits oben (pag. 29) angedeuteten Sinne, d. h. es entstehen Blausäure, Benzoesäure und Phenylessigsäure.

Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monosemikarbazon.

$$C_6H_5 . CH_2 . C = N . NH . CO . NH_2$$

$$C_6H_5 . CO . C = N . OH$$

2.5 gr Isonitrosodiketon, gelöst in Alkohol, wurden mit einer Lösung von 1 gr salzsaurem Semikarbazid und der zur Umsetzung nötigen Menge Natriumacetat zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit intensiv grün. Verdünnt man vorsichtig mit Wasser, so scheiden sich alsbald gefärbte Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol farblos erhalten werden können.

Das Semikarbazon ist unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aether, besser noch in Eisessig und heissem Alkohol. Von concentrierter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge wird es mit gelber Farbe aufgenommen; sein Zersetzungspunkt liegt bei ca 220°.

I. 0.1350 gr Substanz gaben 0.3110 gr CO_2 und 0.0635 gr H_2O
II. 0.0760 gr Substanz gaben 11.6 ccm N bei 21° und 748 mm Dr.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}H_{16}O_3N_4$ (324)	I	II
C = 62.96%	62.83	—
H = 4.94%	5.23	—
N = 17.28%	—	17.09

Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monoxim.

$$C_6H_5 . CH_2 . C = N . OH$$

$$C_6H_5 . CO . C = N . OH$$

4 gr des Isonitrosodiketons wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, 1,5 gr salzsaures Hydroxylamin, versetzt mit der zum Abstumpfen der Salzsäure nötigen Menge Natriumacetat, in concentrierter Lösung hinzugethan und das Gemisch

3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die neue Substanz zunächst meistens als Oel aus, das indessen nach längerem Stehen krystallinisch wird. Löst man den Krystallkuchen in verdünntem, siedendem Alkohol, versetzt mit etwas Tierkohle (Kahlbaum), kocht noch 10 Minuten, filtriert und lässt langsam erkalten, so erhält man das Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monoxim in farblosen Prismen, die unter lebhafter Zersetzung bei 167° schmelzen.

Es ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln und in verdünnter Natronlauge. Dem Tageslicht ausgesetzt, färbt sich die Verbindung nach einiger Zeit schwach violett.

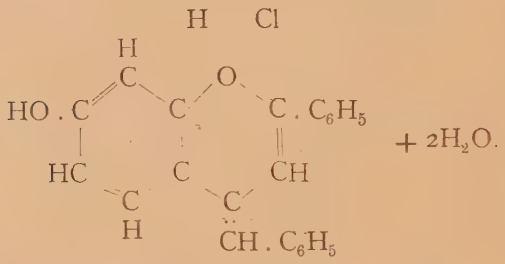
I. 0.1017 gr Substanz gaben 0.2535 gr CO_2 und 0.0475 gr H_2O
II 0.0885 gr Substanz gaben 8 ccm N bei 17° und 742 mm Dr.
III. 0.0865 gr Substanz gaben 7.7 ccm N bei 17° und 730 mm Dr.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{16}H_{14}O_3N_2$ (282)	I	II	III
C = 68.09%	67.98	—	—
H = 4.96%	5.19	—	—
N = 9.93%	—	10.24	9.90

II. Condensation des Phenylacetylacetophenons mit Phenolen.

A. Condensation mit Resorcin.

Hydrochlorid des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7 oxychromanols.



10 gr Phenylacetylacetophenon und 4.6 gr Resorcin werden unter gelindem Erwärmen in 25 ccm Eisessig gelöst und in die durch Wasser gekühlte Lösung trockner Chlorwasserstoff geleitet. Es tritt sehr bald eine gelbe Färbung auf, die allmählich in rot umschlägt. Nach ca 1 Stunde beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die schnell reichlicher wird. Bemerkt man keine Zunahme der Krystalle mehr, so stellt man den Gasstrom ab und überlässt in einer Kältemischung (Eis und Wasser) während 12 Stunden das Reaktionsprodukt sich selbst. Setzt sodann das gleiche Vol. Aether zu, rührt auf und lässt zweckmässig noch einige Stunden stehen. Saugt dann die Krystalle ab und wäscht mehrere Male mit Aether nach. Aus Alkohol und Salzsäure kann man das Produkt leicht umkrystallisieren und erhält es nach mehrmaligem Umlösen in reinem Zustande. Es bildet gelbe, schwach rötliche Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser besitzen. Ausbeute: 94% der Theorie.

Da die Substanz äusserst leicht Krystallwasser und Salzsäure abspaltet — besonders über wasserentziehenden Mitteln, oder bei längerem Stehen im Vacuum oder im feuchten Zustande auch schon in gewöhnlicher Luft — thut man gut, das umkrystallisierte Produkt sorgfältig mit Aether zu waschen und dieses bald nach dem Trockensein zu analysieren, da sonst die Analysenresultate ziemlich stark schwanken.

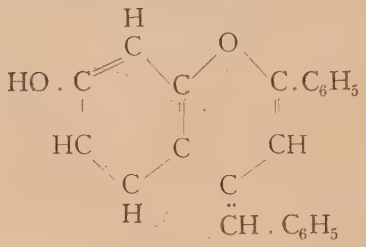
I. 0.1142 gr Substanz gaben 0.2857 gr CO_2 und 0.0515 gr H_2O
II. 0.0880 gr Substanz gaben 0.2218 gr CO_2 und 0.0488 gr H_2O
III. 0.1540 gr Substanz gab 0.0565 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{22}H_{16}O_2.HCl.2H_2O$ (384.5)	I	II	III
C = 68.66%	68.23	68.74	—
H = 5.46%	5.01	6.16	—
Cl = 9.23%	—	—	9.08

Eine direkte Krystallwasserbestimmung ist nicht auszuführen, da beim Trocknen auch ein Teil Salzsäure mit fortgeht.

Mit concentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung mit starker gelbgrüner Fluorescenz. Das Hydrochlorid ist in HCl-haltigem Alkohol heiss reichlich löslich, ebenso in Eisessig, nur wenig löslich in salzsäurehaltigem Wasser und fast unlöslich in Aether. Mit reinem Wasser findet zum Teil Dissociation statt. Mit Natriumacetat fällt aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorids die Farbstoffbase in roten Flocken aus. In fein verteiltem Zustande ist es leicht löslich in verdünnter Natronlauge; bei längerem Kochen der alkalischen Lösung findet vollständige Spaltung statt. Im Kapillarröhrchen erhitzt wird es bei ca 120° mehr und mehr schwarz, sintert bei 190° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 202°.

2 Phenyl- 4.4 anhydrobenzyl- 7 oxy-chromanol.



Das Hydrochlorid wird heiss in viel Alkohol gelöst, die Lösung nach dem Erkalten filtriert und mit Natriumacetat versetzt. Die sich ausscheidenden roten Flocken der Farbstoffbase lässt man absitzen, saugt sie dann ab und trocknet sie anfangs im Vacuumexsiccator, dann mehrere Tage im Wasserstoffstrome bei 60°.

Auch nach mehrmaligem Umfällen aus Alkohol durch Zusatz von Wasser und sorgfältigem Trocknen gelang es nicht bei der Analyse mit der Theorie übereinstimmende Prozentzahlen zu erhalten.

I. 0.1220 gr Substanz gaben 0.03642 gr CO_2 und 0.0570 gr H_2O
II. 0.1212 gr Substanz gaben 0.3615 gr CO_2 und 0.0585 gr H_2O
III. 0.1078 gr Substanz gaben 0.3205 gr CO_2 und 0.0500 gr H_2O.

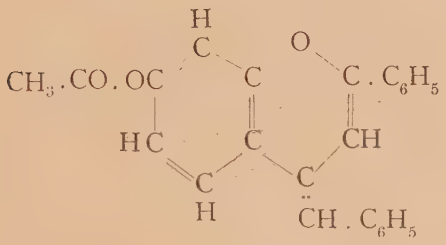
Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{22}H_{16}O_2$ (312)	I	II	III
C = 84.6%	81.4	81.35	81.09
H = 5.1%	5.28	5.36	5.15

Für $C_{22}H_{18}O_3$ berechnet sich

C 80.00% H 5.4%.

In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist die Farbstoffbase leicht löslich mit Ausnahme von Wasser. Im Röhrchen erhitzt verharzt sie bei ca 95°. Die concentriert-schwefelsaure Lösung besitzt gelbgrüne Fluorescenz.

2 Phenyl- 4.4 anhydrobenzyl-7 acetoxy-chromanol.



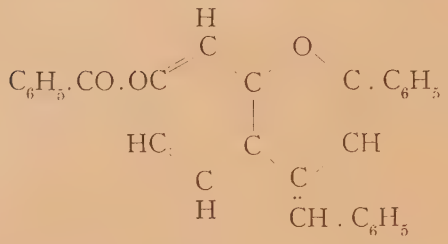
2 gr Hydrochlorid werden mit 3 gr entwässertem Natriumacetat vermischt, in wenig Eisessig gelöst und mit 15 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler mehrere Stunden im gelinden Sieden gehalten. Die Farbe der Lösung geht dabei von rot in gelb über. Durch Zusatz von Wasser scheiden sich gelbe Nadeln ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden können.

Beim Erhitzen färbt sich das Acetat dunkel und schmilzt bei 125 – 127°. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser und Natronlauge, mit conc. Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung mit gelbgrüner Fluorescenz.

I. 0.1290 gr Substanz gaben 0.3845 gr CO_2 und 0.0650 gr H_2O
II. 0.1125 gr Substanz gaben 0.3360 gr CO_2 und 0.0555 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{24}H_{18}O_3$ (354)	I	II
C = 81.36%	81.32	81.45
H = 5.09%	5.56	5.48

2 Phenyl- 4.4 anhydrobenzyl-7 benzoyloxy-chromanol.



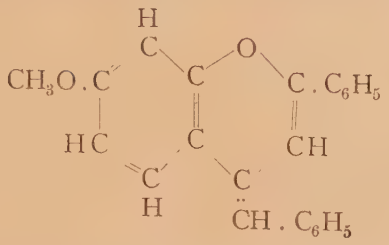
Das Hydrochlorid wird mit 2 % iger alkoholischer Natriumäthylatlösung versetzt, wobei sich sofort das Natriumsalz abscheidet, dann Benzoylchlorid unter Kühlung zugegeben und lebhaft geschüttelt. Es bildet sich ein reichlicher gelber krystallinischer Niederschlag, der sofort abgesaugt wird, da er bei Gegenwart von Alkali sehr leicht Missfarbe annimmt. Aus viel Alkohol umkrystallisiert bildet er gelbe grünstichige Nadeln.

Das Benzoat ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer löslich in siedendem Alkohol und in Ligroin, sowie in Aether, unlöslich in kaltem Alkohol, in Wasser und Natronlauge. Concentrierte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz auf. Im Kapillarröhrchen erhitzt erweicht es bei 187° und schmilzt bei 189° mit rotbrauner Farbe.

0.1125 gr Substanz gaben 0.3435 gr CO_2 und 0.0515 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{29}H_{20}O_3$ (416)	
C = 83.66 %	83.28
H = 4.81 %	5.09.

2 Phenyl- 4.4 anhydrobenzyl- 7methoxy-chromanol.



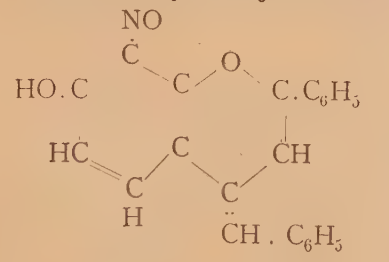
2 gr Hydrochlorid werden in einer 5%igen, 0.3 gr Natrium enthaltenden, Natriummethylalkoholatlösung gelöst und mit 1.8 gr Jodmethyl 2—3 Stunden zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich dann, reichlicher noch auf Zusatz von Wasser, gelbe Krystalle aus, die wiederholt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert rein gelbe prachtvolle Nadeln bilden.

0.1125 gr Substanz gaben 0.3482 gr CO_2 und 0.0565 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{18}O_2$ (326)	
C = 84.66%	84.42
H = 5.52%	5.68

Der Methyläther ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, etwas löslich in Ligroin, und unlöslich in Wasser und kalter Natronlauge. Heisses Alkali verseift ihn. Von concentrierter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe und starker blaugrüner Fluorescenz aufgenommen. Er schmilzt bei 107—108.5°.

2 Phenyl- 4.4 anhydrobenzyl-7 oxy-8-nitroso-chromanol.



Das Nitrosoderivat entsteht, wenn man zu einer eisessigsauren Lösung des Hydrochlorids 1 Mol. Natriumnitrit in wässriger Lösung hinzufügt und einige Zeit gelinde erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei ganz dunkelrot und durch Zusatz von wenig Natriumacetatlösung und Wasser fällt ein dunkelroter Körper in Flocken aus, den man durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit Wasser umfällen kann.

Trocken stellt der Nitrosokörper ein rotes Pulver dar, das leicht löslich ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform, unlöslich dagegen in Ligroin und Wasser. Natronlauge nimmt ihn mit roter Farbe auf. Er schmilzt bei 172° unter lebhafter Zersetzung.

0.1790 gr Substanz gaben 6.6 ccm N bei 20° und 721 mm

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{15}O_3N$ (341)	
N = 4.11 %	3.98 %

Pikrat des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7 oxy-chromanols.

Das Salz ist zusammengesetzt aus 1 Mol. Base und 1 Mol. Säure und besitzt kein Krystallwasser.

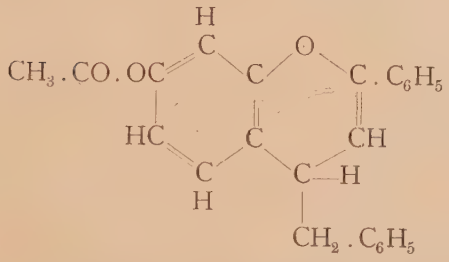
1 gr Hydrochlorid wird in 150 ccm 96%igem Alkohol heiss gelöst unter Zugabe von wenigen Tropfen einer 10%igen Natriumacetatlösung. In der Siedehitze setzt man zu der filtrierten Lösung 75 ccm einer 10%igen siedenden alkoholischen Pikrinsäurelösung hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in kleinen braungelben Nädelchen ab, die man nach einigen Stunden absaugt und mit Alkohol und Aether abwäscht.

Das Pikrat ist schwer löslich resp. unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und lässt sich nicht umkrystallisieren. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Beim Erhitzen im Capillarrohr bräunen sich die Nadeln mehr und mehr und schmelzen unter lebhafter Zersetzung bei 208°.

I. 0.1660 gr Substanz gaben 0.3787 gr CO_2 u. 0.0565 gr H_2O
II. 0.1202 gr Substanz gaben 8 ccm N bei 19° und 749 mm

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{28}H_{19}O_9N_3$ (541)	I	II
C = 62.11%	62.23	—
H = 3.51%	3.78	—
N = 7.76%	—	7.54

2 Phenyl-4-benzyl-7 acetoxy-chroman.



0.6 gr des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7 acetoxy-chromanols werden in einer Mischung von 20 ccm Eisessig und 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 5 gr Zinkstaub sechs Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit sieht die Flüssigkeit nahezu farblos aus. Sie wird mit einigen Tropfen schwefliger Säure versetzt und durch Filtration vom Zinkstaub getrennt. Nach dem Erkalten giesst man das Filtrat in dünnem Strahle in Wasser, dem einige Tropfen schwefliger Säure zugesetzt sind. Das Reduktionsprodukt scheidet sich dabei als weisse flockige Masse ab. Aus Alkohol mit schwefliger Säure haltigem Wasser wiederholt umgefällt erhält man es ganz rein. Das abgesaugte Produkt wird schnell auf Thonteller gestrichen und anfangs im Vaccuumexsiccator, dann im Wasserstoffstrome bei 50° getrocknet. Anfangs ganz weiss wird es allmählich etwas gelblich. Es ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien mit Ausnahme von Ligroin und Wasser.

Im Röhrchen erhitzt sintert es bei 60° zusammen und verharzt dann. Die Lösung in concentrierter Schwefelsäure ist gelb und besitzt grüne Fluorescenz.

0.1400 gr Substanz gaben 0.4127 gr CO_2 und 0.0705 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{20}O_3$ (356)	
C — 80.9 %	80.39 %
H — 5.6 %	5.6 %

Spaltung des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7-oxychromanols.

10 gr des Hydrochlorids werden mit 350 ccm wässriger NaOH (1:6) am absteigenden Kühler im Sieden gehalten. Es bildet sich dabei zunächst ein gelblich brauner Körper — wahrscheinlich ein Natriumsalz —, der aber nach längerem Kochen in Lösung geht. Die Lösung erscheint dann rot. Mit dem abdestillierten Wasser geht ein nach Acetophenon riechendes Oel über. Die Destillation wird solange fortgesetzt, eventuell unter öfterem Verdünnen mit Wasser, als noch Oel mit den Dämpfen übergeht.

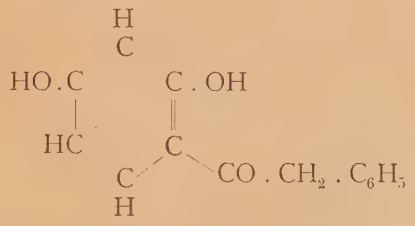
Das übergetriebene Oel wird mit Aether extrahiert und dieser verdampft (Rückstand etwas über 2 gr). Löst man das Oel in wenig Eisessig, versetzt mit p-Nitrophenylhydrazinlösung und kocht einige Zeit, so scheiden sich dann beim Zugeben von Wasser braunrote Krystalle in reichlicher Menge aus. Diese besitzen, wiederholt aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 183.5°. Es sind orangerote seidenglänzende Nadeln und in jeder Beziehung übereinstimmend mit einem aus käuflichen Acetophenon dargestellten p-Nitrophenylhydrazon.

0.1088 gr Substanz gaben 17.0 ccm N bei 25° und 730 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{13}O_2N_3$ (255)	
N 16.47 %	16.72 %.

Eine weitere Charakteristik des gewonnenen Acetophenons bildet das Semikarbazon. Zu einer Lösung des übergetriebenen Oeles in wenig Eisessig giebt man Semibarbazidlösung und erwärmt die Mischung. Beim Erkalten krystallisieren weisse Blättchen aus, die aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden können. Sie schmelzen bei 192° und zeigen die gleichen Eigenschaften wie ein dargestelltes Kontrollpräparat.

Die stark eingeengte alkalische Lösung scheidet beim Erkalten in reichlicher Menge Krystalle — Natriumsalze — ab, die sich beim Verdünnen mit Wasser leicht lösen. Man stumpft durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Hauptmenge des Alkalis ab und leitet einen Kohlensäurestrom ein. Es scheiden sich dabei Produkte ab, die man jedoch reiner erhält, wenn man die mit Schwefelsäure abgestumpfte alkalische Lösung mit Eisessig genau neutralisiert. Den ausgefallenen weissen Körper filtriert man, da er leicht eine rötliche Farbe annimmt, sofort ab und krystallisiert ihn durch sehr vorsichtiges Erwärmen aus Wasser um. Den Analysen-Ergebnissen nach liegt ein Resorcyl-benzyl-keton vor, dem höchstwahrscheinlich die dem Resacetophenon analoge Formel zukommt:



I. 0.1028 gr Substanz gaben 0.2770 gr CO_2 und — gr H_2O
II. 0.1200 gr Substanz gaben 0.3245 gr CO_2 und 0.0605 gr H_2O
III. 0.0945 gr Substanz gaben 0.2555 gr CO_2 und 0.0480 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{14}H_{12}O_3$ (228)	I	II	III
C = 73.68%	73.5	73.75	73.74
H = 5.26%	—	5.60	5.64.

Das Spaltungsprodukt ist in den meisten Solventien sehr leicht löslich, unlöslich ist es nur in Ligroin und fast unlöslich in kaltem Wasser. Aus Wasser lässt es sich durch vorsichtiges Erwärmen und stetes Umschütteln — da es leicht zusammenschmilzt — umkrystallisieren und bildet farblose Bättchen vom Schmelzpunkt 115°. Mit Eisenchlorid giebt es keine gut sichtbare Farbenreaction.

[Ein Versuch, das Resorcyl-benzyl-keton synthetisch darzustellen aus Resorcin und Phenylessigsäure durch Einwirkung von Chlorzink, ähnlich der Darstellung des Resacetophenons, schlug fehl.

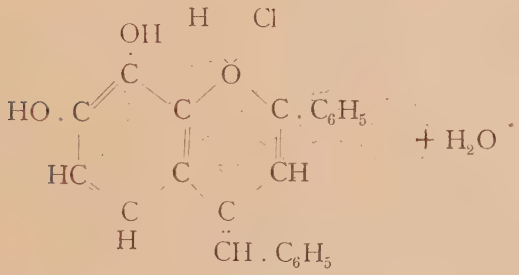
12 gr Phenylessigsäure wurden mit 12 gr Chlorzink in einem Kölbchen gemischt und zusammengeschmolzen. Bei 130° war fast alles Chlorzink gelöst, worauf 10 gr reines Resorcin auf einmal zugegeben wurde. Es trat Lösung ein, die Temperatur sank auf 80°, die Flüssigkeit färbte sich erst gelb, dann rötlich. Allmählich wurde sie immer dunkler und bei 175° begann eine Reaction einzutreten, kenntlich am Aufsteigen kleiner Bläschen, bei 195° wurde sie lebhafter und bei 200° schien die Hauptreaction stattzufinden. Solange die Reaction dauerte, wurde die Temperatur der Schmelze auf 200° gehalten. Nach dem Erkalten konnten durch vorsichtiges Erwärmen mit Wasser der Schmelze einige dem obigen Spaltungsprodukt ähnlich krystallisierende Blättchen entzogen werden, allerdings nur in so geringer Menge, dass nach nochmaligem Umkrystallisieren nur soviel übrig blieb, einen Schmelzpunkt davon zu bestimmen; derselbe lag bei 112°. Die Krystalle schienen noch nicht ganz rein zu sein. (Phenylessigsäure-Schmelzpunkt 76°.)]

Die mit Eisessig neutralisierte Lösung wird ausgeäthert. Beim Verjagen des Aethers bleibt ein Körper zurück, der stark nach Resorcin riecht, die für Resorcin charakteristische Färbung mit Eisenchlorid giebt, und aus dem mit Benzoylchlorid ein alkaliunlösliches Benzoat gewonnen werden kann, das den Schmelzpunkt des Resorcindibenzoats 117° besitzt.

Die neutralisirte Flüssigkeit wird nun noch mit Schwefelsäure angesäuert und mehrere Male ausgeäthert. Man erhält so noch geringe Mengen von Benzoesäure.

B. Condensation mit Pyrogallol.

Hydrochlorid des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7.8 dioxy-chromanols.



20 gr Phenylacetylacetophenon und 11.3 gr Pyrogallol werden in 35 ccm Eisessig durch gelindes Erwärmen gelöst und in die erkaltete und mit Wasser gekühlte Lösung trocknes Salzsäuregas 3—4 Stunden eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich sofort rot und nach einiger Zeit findet Krystallausscheidung statt. Man arbeitet dann ebenso weiter, wie bei der Condensation mit Resorcin, d. h. man lässt, wenn keine Krystalle mehr ausgeschieden werden, das Gefäss mit dem Condensations-Produkt noch über Nacht gut verschlossen in Eis stehen, setzt dann das gleiche Vol. Aether zu und saugt nach einigen Stunden ab. Die Krystalle wäscht man solange mit Aether, bis der Geruch nach Eisessig verschwunden ist.

Aus Eisessig und Salzsäure, oder aus Alkohol und HCl kann man das Hydrochlorid umkrystallisieren und erhält es in rotbraunen glänzenden Nädelchen, die 1 Mol. Krystallwasser besitzen. Die Ausbeute beträgt nur annähernd 50%

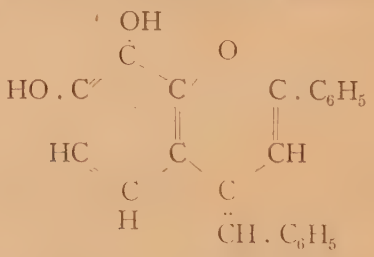
der Theorie. Das Hydrochlorid ist beständiger als das der Resorcin-Condensation, immerhin muss man es um stimmende Resultate zu erhalten, bald nach dem Trockensein analysieren.

I. 0.1239 gr Substanz gaben 0.3147 gr CO_2 und 0.0530 gr H_2O
II. 0.2095 gr Substanz gaben 0.0805 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{16}O_3 . HCl . H_2O$ (382.5)	I	II
C = 69.02%	69.2%	—
H = 4.96%	4.75%	—
Cl = 9.28%	—	9.5%

Von concentrierter Schwefelsäure wird das Hydrochlorid mit gelber Farbe ohne Fluorescenz aufgenommen. In salzsäurehaltigem Alkohol oder Eisessig ist es ziemlich leicht löslich, nur wenig in HCl-haltigem Wasser und unlöslich in Aether. Mit reinem Wasser dissociiert es. Natriumacetat fällt aus der Lösung des Hydrochlorids die freie Base in violett schwarzen Flocken aus. Alkalilösung (1:10) löst das Hydrochlorid nur, wenn es sich in feiner Verteilung befindet. Beim Erhitzen mit NaOH wird es gespalten. Sein Zersetzungspunkt liegt bei ca 245°.

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7.8 dioxy-chromanol.



Das Hydrochlorid wird in Alkohol gelöst und mit Natriumacetatlösung versetzt, darauf mit Tierkohle 10 Minuten lang gekocht, filtriert und nach dem Erkalten die Farbstoff-

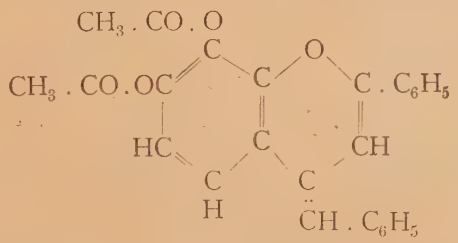
base mit viel Wasser gefällt. Aus Alkohol unter Zusatz von Wasser wiederholt umgelöst und im evacuiertem Exsiccator bei 70° getrocknet bildet es ein schmutzig-blaues amorphes Pulver, das sich leicht in den gewöhnlichen Solventien mit Ausnahme von Ligroin und Wasser löst.

I. 0.1095 gr Substanz gaben 0.3105 gr CO_2 und 0.0465 gr H_2O
II. 0.1374 gr Substanz gaben 0.3905 gr CO_2 und 0.0580 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{16}O_3$ (329)	I	II
C = 80.49	77.34	77.51
H = 4.9	4.7	4.7

Die zur Analyse verwendeten Substanzen stammen von 2 zu verschiedenen Zeiten hergestellten Präparaten. Die eine war im Wasserstrom bei 70 – 80° getrocknet, die zweite im Vacuumexsiccator bei 70° bis zur Gewichtskonstanz. — Die freie Base ist in feiner Verteilung alkalilöslich, die concentr. schwefelsaure Lösung zeigt keine Fluorescenz. Im Röhrchen erhitzt sintert der Farbstoff bei 85° zusammen und verharzt dann.

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7.8 diacetoxy-chromanol.



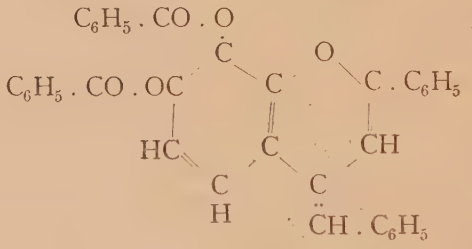
2 gr Hydrochlorid werden mit 2 gr geschmolzenem Natriumacetat gemischt und in ca 15 gr Essigsäureanhydrid gelöst. Man hält die Lösung 3 Stunden im Sieden. Auf Wasserzusatz fällt dann beim Erkalten das Acetat in hellgelben Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden können. Im trocknen Zustande ist das Acetat

stark elektrisch. Im Kapillarrohr erhitzt erweicht es bei 156° und schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Es ist reichlich löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Ligroin, Wasser und Natronlauge. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit rötlich gelber Farbe ohne Fluorescenz.

I. 0.1543 gr Substanz gaben 0.4268 gr CO_2 und 0.0675 gr H_2O
II. 0.1418 gr Substanz gaben 0.3930 gr CO_2 und 0.0660 gr H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{20}O_5$ (412)	I	II
C = 75.73%	75.44	75.59
H = 4.85%	4.87	5.17

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7.8 dibenzoyloxy-chromanol.

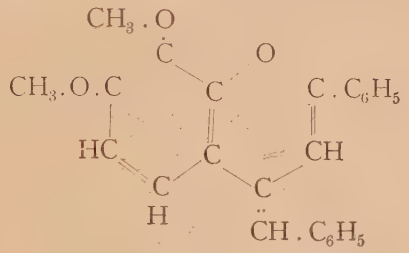


Das Hydrochlorid wird in überschüssigem 2%igem Natriumalkoholat gelöst und mit Benzoylchlorid in der Kälte geschüttelt. Das Dibenzoat scheidet sich ab, vollständiger noch auf Zusatz von Wasser. Aus Eisessig oder Benzol und Ligroin umkrystallisiert bildet es gelbe Nadeln, die bei 176° erweichen und bei 178° unter Zersetzung schmelzen. Das Dibenzoat ist unlöslich in Natronlauge, Wasser und Ligroin, Aether und kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol und Chloroform. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

0.1110 gr Substanz gaben 0.3270 gr CO_2 und 0.0475 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{36}H_{24}O_5$ (536)	
C 80.59%	80.34%
H 4.65%	4.75%.

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7.8 dimethoxy-chromanol.



2 gr Hydrochlorid werden in 20 ccm 0,2 gr Natrium enthaltendem Methylalkohol gelöst und mit 2,2 gr Jodmethyl am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit werden nochmals 20 ccm 0,2 gr Na enthaltender Methylalkohol hinzugefügt und weiter erhitzt bis zur neutralen Reaction. Bei längerem Stehen in der Kälte scheiden sich lange Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein gelbe Farbe besitzen.

0 0795 gr Substanz gaben 0.2355 gr CO_2 und 0.0360 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{20}O_3$ (356)	
C 80.89%	80.79%
H 5.62%	5.03%.

Die Ausbeute ist sehr gering. Der Aether ist leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, unlöslich in Natronlauge, Wasser und Ligroin. Concentrierte Schwefelsäure löst ihn mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz. Der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt liegt bei 141—143°.

Pikrat des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7.8 dioxy-chromanols.

Wie alle Pikrate ist es zusammengesetzt aus 1 Mol. der Anhydrobase mit 1 Mol. Pikrinsäure ohne Krystallwasser.

Man erhält es wegen der leichteren Löslichkeit des Hydrochlorids auch leichter in analysenreinem Zustande als das Pikrat der Resorcin-Condensation. 2 gr Hydrochlorid werden in 100 ccm Alkohol gelöst und in die siedende, filtrierte Lösung eine 10%ige siedende alkoholische Pikrinsäurelösung hinzugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung rotbrauner, glänzender Blättchen, die ohne weiteres analysenrein sind.

Im Capillarröhrchen erhitzt sintert das Pikrat allmählich zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 193°. Es ist in indifferenten Lösungsmitteln nur unter teilweiser Zersetzung löslich. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

I. 0.1169 gr Substanz gaben 0.2590 gr CO_2 und 0.0390 gr H_2O
II. 0.2085 gr Substanz gaben 13.9 ccm N bei 11° und 735 mm.

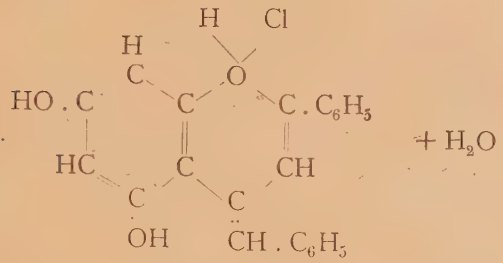
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{28}H_{19}O_{10}N_3$ (557)	I	II
C = 60.32%	60.42	—
H = 3.22%	3.71	—
N = 7.52%	—	7.68.

Spaltung des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-7.8 dioxy-chromanols.

Die Aufspaltung mit Alkali geschieht nur sehr schwierig. Bei längerem Kochen mit wässrigem Alkali geht nur sehr wenig Acetophenon — durch das Semikarbazon charakterisiert — über. Die grösste Menge des Hydrochlorids verwandelt sich in ein braunschwarzes Produkt, dem man keinen einheitlichen Körper entziehen kann. Als Spaltungsprodukt kann nur noch Benzoesäure nachgewiesen werden.

C. Condensation mit Phloroglucin.

Hydrochlorid des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5.7 dioxychromanols.



Das Hydrochlorid des Phloroglucin-Condensationsproduktes ist von allen dargestellten Hydrochloriden am schwersten löslich in Eisessig, es bildet sich daher sehr schnell.

12 gr Phenylacetylacetophenon und 6.5 gr reines [1]) Phloroglucin werden in 60 ccm Eisessig gelöst und in die Lösung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich sehr bald rot und nach einiger Zeit beginnt die Krystallausscheidung. Bemerkt man keine Vermehrung der Krystalle, so unterbricht man die Gaseinleitung und überlässt das Condensationsprodukt in Eiskühlung über Nacht sich selbst; fügt am anderen Tage das gleiche Vol. Aether hinzu und lässt nach dem Aufrühren das Ganze noch einige Stunden in der Kälte stehen. Man saugt dann ab und wäscht mit Alkohol und Aether nach. Aus viel mit Salzsäure versetzten Alkohol kann man das Hydrochlorid umkrystallisieren und erhält es so in orangeroten Krystallen.

I. 0.1509 gr Substanz gaben 0.3822 gr CO_2 und 0.0685 gr H_2O
II. 0.2116 gr Substanz gaben 0.0810 gr AgCl.

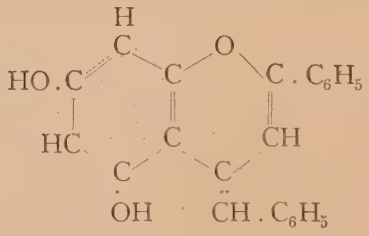
---

[1]) Das gewöhnliche käufliche Phloroglucin wird mit der 6fachen Menge Eisessig bei ca 50° 10 Minuten lang digeriert, und dann vom Rückstand abfiltriert. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen. In Lösung befindet sich das reine Phloroglucin.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{16}O_3 . HCl . H_2O$ (382.5)	I	II
C = 69.02%	69.68	—
H = 4.71%	5.04	—
Cl = 9.28%	—	9.44

Das Hydrochlorid ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich oder zum mindesten schwerlöslich, es lässt sich daher nur schwierig umkrystallisieren. Es ist löslich in Natronlauge und wird beim Kochen damit gespalten. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe ohne Fluorescenz. Im Uebrigen zeigt es die gleichen Eigenschaften wie die anderen Hydrochloride der Chromanole — Dissociation mit Wasser, Verhalten gegen Natriumacetat etc. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt wird es allmählich dunkler, sintert bei ca 175° zusammen und schmilzt vollständig unter Zersetzung erst bei 241°.

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5.7 dioxy-chromanol.



Die freie Base erhält man durch Auflösen des Hydrochlorids (1,5 gr) in Alkohol (50 ccm) unter Zusatz von wenig festem Natriumacetat. Aus der filtrierten und erkalteten Lösung scheidet Wasser braunrote Flocken aus, die auf Thontellern im Vacuum, dann im Wasserstoffstrome bei 80—100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

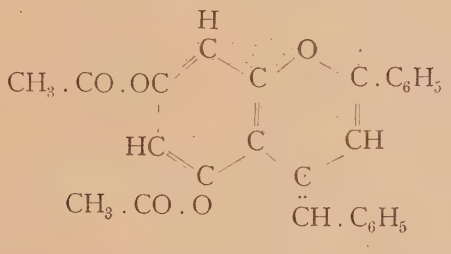
Auch hier gab die Analyse keine guten Resultate, trotzdem die freie Base verschiedene Male umgefällt war.

I. 0.0840 gr Substanz gaben 0.2393 gr CO_2 und 0.0405 gr H_2O
II. 0.1400 gr Substanz gaben 0.4000 gr CO_2 und 0.0622 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{16}O_3$ (328)	I	II
C 80.49%	77.69	77.9
H = 4.9%	5.36	4.9

Mit Ausnahme von Ligroin und Wasser ist der Farbstoff in allen gebr. Lösungsmitteln löslich. In concentrierter Schwefelsäure gelöst zeigt er keine Fluorescenz. Beim Erhitzen im Kapillarrohr verharzt er bei 160—170°.

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5.7 diacetoxy-chromanol.

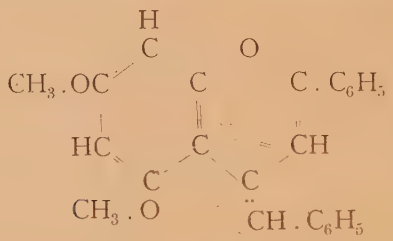


Das Diacetat erhält man in gelblich weissen Nadeln, wenn man zu der alkoholisch-alkalischen Lösung des Hydrochlorids Essigsäureanhydrid zugiebt nnd unter Kühlung gut durchschüttelt. Bequemer erhält man es durch Lösen in einer Mischung von Essigsäureanhydrid mit Pyridin (3:22) und gelindem Erwärmen. Auf Wasserzusatz krystallisiert dann das Diacetat aus. Aus Eisessig kann man es unter Zusatz von Wasser umkrystallisieren. Es ist löslich in Alkohol Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit rotgelber Farbe ohne Fluorescenz. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 148—149.5°.

0.1106 gr Substanz gaben 0.3060 gr CO_2 und 0.0510 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{20}O_5$ (412)	
C = 75.73%	74.46
H 4.85%	5.12

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5.7 dimethoxy-chromanol.



Ein Versuch, ihn durch Kochen einer alkoholisch-alkalischen Lösung des Hydrochlorids mit Jodmethyl, ähnlich dem Dimethyläther der Pyrogallolcondensation, darzustellen, schlug fehl. Dagegen führte folgende Methode zum Ziele: 1 : 5 gr salzsaures Salz wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst und unter Zugabe von Dimethylsulfat in kleinen Portionen und unter zeitweiser Kühlung durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit nimmt allmählich eine helle Farbe an und es scheidet sich aus ihr ein schwarzes Harz ab, dem man durch Alkohol den Aether entziehen kann. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert resultieren reingelbe Nadeln. Das Verhalten gegen Lösungsmittel ist vollkommen analog dem des Diacetates. Er schmilzt unter Zersetzung zwischen 140 und 142°.

0.1600 gr Substanz gaben 0.4735 gr CO_2 und 0.0820 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{20}O_3$ (356)	
C = 80.89%	80.71
H = 5.62%	5.69

Berechnet für den Monomethyläther:

$C_{23}H_{18}O_3$ (342) C = 80.7 H = 5.58

Der erhaltene Methyläther ist aber unlöslich in Natronlauge, demnach als Dimethyläther aufzufassen.

Pikrat des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5.7 dioxychromanols.

Es ist zusammengesetzt aus 1 Mol. der Anhydrobase mit 1 Mol. Pikrinsäure und krystallisiert ohne Krystallwasser.

1 gr Hydrochlorid in 30 ccm Alkohol unter Zusatz von Natriumacetat gelöst wird erwärmt und zu der siedenden filtrierten Lösung alkoholische Pikrinsäure zugegeben. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat in orangeroten Nadeln aus. 0.1665 gr Substanz gaben 11.6 ccm N bei 26° und 729° mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{28}H_{19}O_{10}N_3$ (557)	
N = 7.52%	7.40%

Der Zersetzungspunkt des Pikrates liegt bei 205°. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

Spaltung des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5.7 dioxychromanols.

10 gr Hydrochlorid werden in 250 ccm wässriger Kalilauge (1 : 4) gelöst und am absteigenden Kühler zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit schäumt stark; mit den Wasserdämpfen geht ein Oel über, das durch seinen Geruch und sein p-Nitrophenylhydrazon als Acetophenon charakterisiert werden kann. Zweckmässig unterbricht man die Destillation nach ca $^1/_2$ Stunde. Durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit entfernt man den nicht übergetriebenen Teil an Acetophenon. Ausbeute: 1.75 gr.

Die alkalische Flüssigkeit wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisiert. Sodann wird 1 $^1/_2$ Stunde ein mässig-starker

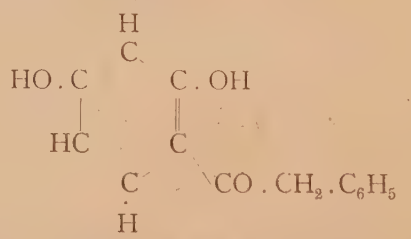
Kohlensäurestrom durchgeleitet, vom gebildeten Harz abfiltriert und das Filtrat wiederholt ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein rot gefärbtes Harz zurück, das mit der Zeit krystallinisch wird. Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, erhält man 2 verschiedene weisse Körper in geringer Menge, Nadeln und derbere Krystalle, die schwer resp. garnicht von einander durch Krystallisation zu trennen sind. Beide Körper werden, im Röhrchen erhitzt bei ca 260° schwarz und schmelzen bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure noch nicht.

Die Analyse des in Nadeln krystallisierenden Körpers, der sorgsam auf mechanischem Wege von den derberen Krystallen befreit war, gab folgendes Resultat:

0.1100 gr Substanz. gaben 0.2690 gr CO_2 und 0.0480 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}O_4$ (244)	
C = 68.8%	66.73
H = 4.9%	4.84

Wahrscheinlich war der analysierte Körper noch nicht ganz rein. Zu einer zweiten Analyse stand leider kein Material mehr zur Verfügung. Immerhin durfte ein Keton vorliegen von der Zusammensetzung:

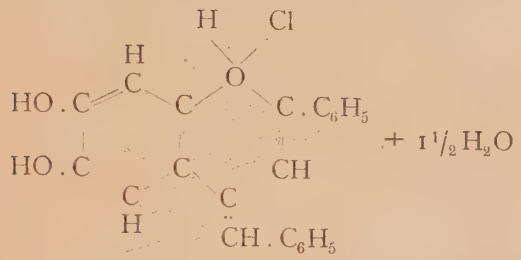


Die Menge des 2ten Körpers war zu gering, um eine Analyse davon machen zu können. Es konnte nur durch Schmelzpunkt konstatiert werden, dass Phloroglucin nicht vorlag.

Aus dem mit Kohlensäure gesättigten und wiederholt ausgeätherten Teile konnte durch Ansäuern und Aetherextraktion noch Benzoesäure und Phenylessigsäure in geringer Menge nachgewiesen werden.

D. Condensation mit Oxyhydrochinon.

Hydrochlorid des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-6.7 dioxychromanols.



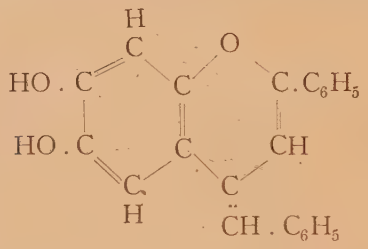
Das Oxyhydrochinon wurde nach der Vorschrift von Thiele [1]) aus Chinon mittels Essigsäureanhydrid und concentrierter Schwefelsäure dargestellt. Von dem erhaltenen Triacetat wurden 12 gr in 15 ccm Eisessig gelöst und in der Wärme $^1/_2$ Stunden lang Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Erkalten wurden 13 gr Phenylacetylacetophenon hinzugegeben, bei mässiger Wärme gelöst, und unter Kühlung 6 Stunden lang Salzsäure durchgeleitet. Beim Stehen über Nacht fällt das Hydrochlorid noch vollständiger aus, eine braune klein krystallinische Masse in einer Ausbeute von 60%. Aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisiert, erhält man es im braunen, glänzenden Blättchen, die beim Erhitzen bei 169° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Das Hydrochlorid besitzt der Analyse nach $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, ist nur in feiner Verteilung in Natronlauge löslich, in concentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwachgrünlicher Fluorescenz. Das sonstige Verhalten ist analog dem der anderen Hydrochloride.

I. 0.1448 gr Substanz gaben 0.3580 gr CO_2 und 0.0666 gr H_2O
II. 0.1457 gr Substanz gaben 0.3620 gr CO_2 und 0.0689 gr H_2O
III. 0.1434 gr Substanz gaben 0.3545 gr CO_2 und 0.0670 gr H_2O
IV. 0.2310 gr Substanz gaben 0.0870 gr AgCl.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31. 1247 [1898].

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{22}H_{16}O_3.HCl.1\frac{1}{2}H_2O$ (391.5)	I	II	III	IV
C = 67.43 %	67.43	67.77	67.48	—
H = 5.11 %	5.11	5.26	5.19	—
Cl = 9.09 %	—	—	—	9.3

2 Phenyl- 4.4 anhydrobenzyl-6.7 dioxy-chromanol.



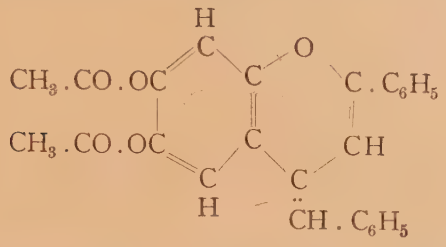
Analog allen anderen freien Basen wird auch diese dargestellt.

2 gr Hydrochlorid werden in Alkohol in der Hitze gelöst und wenig Natriumacetatlösung hinzugegeben. Beim Erkalten scheiden sich rubinrote glänzende Kryställchen ab, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Der Farbstoff ist löslich in den meisten gebr. Solventien, unlöslich in Ligroin und Wasser. Beim Erhitzen verharzt er bei ca 170°. Die Lösung in concentrierter Schwefelsäure besitzt geringe grünliche Fluorescenz. 0.1357 gr Substanz gaben 0.3995 gr CO_2 und 0.0655 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{16}O_3$ (328)	
C = 80.49 %	80.3 %
H = 4.9 %	5.36 %

Es ist in vorliegender Arbeit dieser Farbstoff die einzige Base die krystallinisch ist, die einzige auch, bei der die Analyse mit der Theorie übereinstimmende Resultate gab.

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-6.7 diacetoxy-chromanol.



2 gr Hydrochlorid, mit 2 gr geschmolzenem Natriumacetat vermischt, werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Mit Wasser kann man darauf das Diacetat ausfällen. Umkrystallisiert bildet es Blättchen (Eisessig und Wasser) von citronengelber Farbe oder (aus verd. Alkohol) Nadeln.

0.1075 gr Substanz gaben 0.2981 gr CO_2 und 0.0535 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{26}H_{20}O_5$ (412)	
C = 75.73 %	75.63
H = 4.85 %	5.53

Das Diacetat ist unlöslich in Natronlauge, Wasser und Ligroin, löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. In concentrierter Schwefelsäure zeigt es schwachgrüne Fluorescenz.

Pikrat des 2Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-6.7dioxy-chromanols.

Es ist zusammengesetzt aus einem Mol. der Anhydrobase mit einem Mol. Pikrinsäure und krystallisiert ohne Krystallwasser.

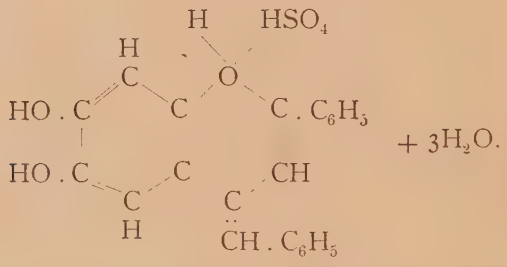
1.5 gr Hydrochlorid werden unter Zusatz von wenig essigsaurem Natrium in 200 ccm Alkohol gelöst und in die siedende filtrierte Lösung, siedende alhoholische Pikrinsäure zugegeben. Beim Erkalten krystallisiert das Pikrat aus in braunroten Kryställchen. Es lässt sich nur schwierig umkrystallisieren und dissociiert wie alle diese Salze mit Wasser

in Säure und Farbstoff. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und schwachgrüner Fluorescenz. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur dunkelt es mehr und mehr und schmilzt unter Schwarzwerden bei 198°.

0.1651 gr Substanz gaben 11.2 ccm N bei 22° und 740 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{28}H_{19}O_{10}N_3$ (557)	
$N = 7.52\%$	7.47%

Sulfat des 2Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-6.7 dioxy-chromanols.



1 gr Hydrochlorid wurden in 80 ccm Alkohol gelöst, der Lösung das gleiche Volumen verdünnte Schwefelsäure zugegeben, nochmals erhitzt und erkalten gelassen. Aus Alkohol unter Zusatz von Schwefelsäure umkrystallisiert bildet es rotbraune Nadeln, die der Analyse zufolge obige Zusammensetzung besitzen.

I. 0.3235 gr Substanz bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet verloren 0.0350 gr am Gewicht.

II. 0.1170 gr Substanz gaben 0.2370 gr CO_2 und 0.0560 gr H_2O.

Berechnet auf:	Gefunden:	
$C_{22}H_{16}O_8 . H_2SO_4 . 3H_2O$ (480)	I	II
$C = 55.0\%$	—	55.25
$H = 5.0\%$	—	5.3
$H_2O = 11.25\%$	10.8	—

Das Sulfat dissociiert ebenfalls mit Wasser, jedoch weniger leicht als die Hydrochloride. Im Röhrchen erhitzt beginnt es bei 150° zu schmelzen und ist bei 183° flüssig.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-6.7 dioxy-chromanols.

Man erhält es aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorids durch Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung als klein krystallinischen gelbbraunen Niederschlag, den man nicht umkrystallisieren kann.

0.1855 gr Substanz gaben 0.0315 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_{22}H_{16}O_3]_2\,H_2PtCl_6$ (1066)	
Pt = 18.4%	17.0%.

Spaltung des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-6.7 dioxy-chromanols.

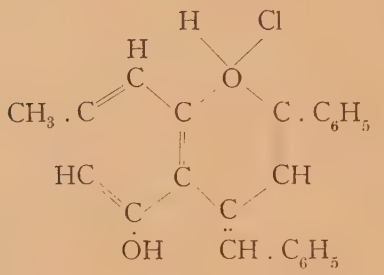
Die Spaltung wurde mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen.

10 gr Hydrochlorid wurden in 300 ccm 55 gr KOH enthaltendem Alkohol gelöst und 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Danach wurde der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert und der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen; dabei ging ein dem Chinon ähnlich riechender Körper über neben wenig Acetophenon.

Der Gang der Aufarbeitung der alkalischen Flüssigkeit war ganz ähnlich wie bei den anderen Spaltungen. Es konnte nur noch Benzoesäure isoliert werden.

E. Condensation mit Orcin.

Hydrochlorid des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5(7) oxy-7(5) methyl-chromanols.



$+ 4H_2O$

10 gr Phenylacetylacetophenon und 6 gr Orcin werden in 10 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung färbt sich bald rot und nach einigen Stunden beginnt eine Krystallausscheidung. Nach 10stündigem Einleiten wird das Condensationsprodukt unter Eiskühlung sich selbst überlassen. Am anderen Morgen fügt man die doppelte Menge Aether hinzu und lässt wieder einige Stunden stehen; saugt dann die Krystalle ab und wäscht mit Aether nach, bis zum Verschwinden des Geruches nach Eisessig. Aus mit Wasser verdünnter alkoholischer Salzsäure erhält man das Condensationsprodukt in orangeroten Nadeln, die vier Krystallwasser besitzen.

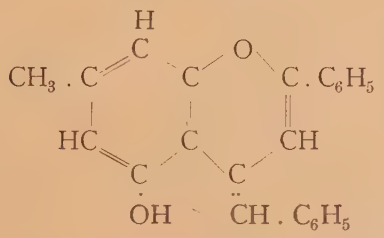
I. 0.1455 gr Substanz gaben 0.3360 gr CO_2 und 0.0790 gr H_2O
II. 0.1600 gr Substanz gaben 0.3715 gr CO_2 und 0.0855 gr H_2O
III. 0.2270 gr Substanz gaben 0.0745 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{23}H_{18}O_2 . HCl . 4H_2O$ (434.5)	I	II	III
C = 63.52%	62.98	63.32	—
H = 6.22%	6.03	5.94	—
Cl = 8.17%	—	—	8.12

Das Hydrochlorid ist leicht zersetzlich, besitzt im Grossen und Ganzen die gleichen Eigenschaften wie die anderen dargestellten salzsauren Salze; nur ist es in Alkohol und Eisessig bedeutend leichter löslich. Mit Natriumacetat fällt aus der eisessigsauren Lösung die freie Base in braunen Flocken aus. In Natronlauge ist es nur in feiner Verteilung löslich. Concentrierte Schwefelsäure löst es ohne Fluorescenz. Im Capillarröhrchen erhitzt giebt es bei 100° Wasser ab, dunkelt stark, schmilzt bei 146° zusammen und zersetzt sich lebhaft bei 149°.

Bei der Condensation entsteht in geringer Menge ein alkohol-unlösliches, wasserlösliches gelbes krystallinisches Nebenprodukt, welches sich hauptsächlich dadurch vom Hauptprodukt unterscheidet, dass seine Lösung in concentrierter Schwefelsäure starke grüne Fluorescenz besitzt. Zu näherer Untersuchung mangelte es an Material.

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5(7) oxy-7(5) methyl-chromanol.



3 gr Hydrochlorid werden in 50 ccm absolutem Alkohol bei gelinder Wärme gelöst und von der ungelösten gelben Substanz durch Filtration getrennt. Der Alkohol wird verjagt und der Rückstand mit Eisessig aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt Natriumacetat den Farbstoff als braune Flocken. Wiederholt aus Eisessig mit Wasser umgefällt und im Vacuum auf Thontellern dann im Wasserstoffstrome bei 80—90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet bildet die Base ein braunes,

in allen gebr. Lösungsmitteln leicht lösliches Pulver, das im Röhrchen erhitzt bei 110° schwarz wird und 140° zusammenschmilzt.

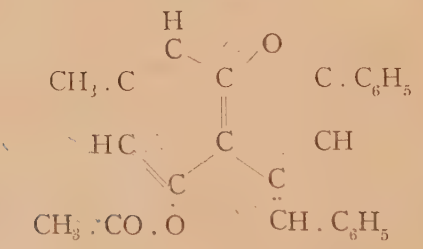
I. 0.1656 gr Substanz gaben 0.4942 gr CO_2 u. 0.0820 gr H_2O
II. 0.1393 gr Substanz gaben 0.4140 gr CO_2 u. 0.0695 gr H_2O
III. 0.1550 gr Substanz gaben 0.4635 gr CO_2 u. 0.0755 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{23}H_{18}O_2$ (316)	I	II	III
C = 84.64 %	81.3	81.0	81.5
H = 5.5 %	5.5	5.5	5.4

Berechnet auf $C_{23}H_{20}O_3$
C = 80.3 % H 5.8 %

Die Analysensubstanzen entstammen 3 verschiedenen, wiederholt umgefällten und sorgsam getrockneten Präparaten.

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5(7) acetoxy-7(5) methylchromanol.



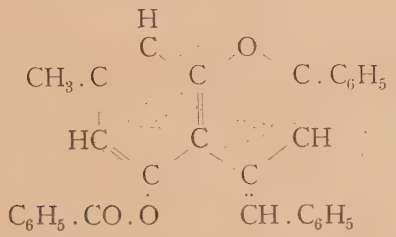
Während man bei der Acetylierung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in der Hitze einen amorphen grünen Körper enthält, gelangt man zu dem unzweifelhaft normalen Acetat durch Auflösen von 2 gr Hydrochlorid in 25 ccm 0.3 gr Natrium enthaltendem Alkohol und allmählichem Versetzen und durchschütteln mit Essigsäureanhydrid unter Vermeidung jeder grösseren Wärmeentwicklung. Auf Wasserzusatz kann man das Acetat abscheiden und es aus Alkohol

umkrystallisieren. Bedeutend leichter und bequemer und in besserer Ausbeute erhält man es jedoch, wenn man das Hydrochlorid in einer Mischung von Essigsäureanhydrid mit Pyridin (3:22) auflöst und die Lösung mit Wasser versetzt, wobei sich das Acetat abscheidet. In reinem Zustande bildet es gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 134° schmelzen. Es ist in allen gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Ligroin, Wasser, Natronlauge leicht löslich. Concentrierte Schwefelsäure bewirkt Lösung ohne Fluorescenz.

0.1400 gr Substanz gaben 0.4165 gr CO_2 und 0.0715 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{25}H_{20}O_3$ (368)	
C = 81.52%	81.14%
H = 5.43%	5.67%

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5(7) benzoyloxy-7(5) methyl-chromanol.



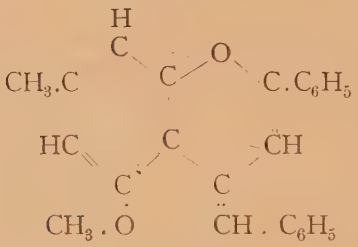
Analog dem Acetat erhält man das Benzoat durch Schütteln einer alkoholisch-alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid, wobei es sich sehr bald als gelbe Masse abscheidet, die aus Alkohol umkrystallisiert schöne gelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Zersetzungspunkt 134—136° giebt.

Das Benzoat ist unlöslich in Alkali und Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in allen anderen gebräuchlichen Solventien. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe ohne Fluorescenz.

0.1398 gr Substanz gaben 0.4275 gr CO_2 und 0.0660 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{30}H_{22}O_3$ (430)	
C = 83.72%	83.41
H = 5.01%	5.25

2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5(7) methoxy-7(5) methyl-chromanol.



2 gr Hydrochlorid werden in 25 ccm 0,3 Natrium enthaltenden Alkohol (Methylalkohol) gelöst und mit 2 gr Jodmethyl am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fallen dann gelbe Krystalle aus, die aus verdünntem Alkohol in citronengelben, glänzenden Blättchen erhalten werden.

0.1149 gr Substanz gaben 0.3555 gr CO_2 und 0.0655 gr H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{23}H_{20}O_2$ (328)	
C = 84.2%	84.38
H = 6.1%	6.32

Der Methyläther ist unlöslich in Natronlauge, Wasser, Ligroin, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig. Auf Zusatz von concentrierter Schwefelsäure färbt er sich rot und wird dann mit rotgelber Farbe gelöst. Schmelzpunkt 141 – 145°.

Pikrat des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5(7) oxy-7(5) methyl-chromanols.

Das Pikrat besteht aus einem Mol. der Anhydrobase mit einem Mol. Pikrinsäure und krystallisiert ohne Krystallwasser.

Man erhält es in analysenreinem Zustande, wenn man zu einer siedenden-filtrierten Lösung von 1.5 gr Hydrochlorid in 150 ccm Alkohol, 100 ccm einer siedenden 10% igen alkoholischen Pikrinsäurelösung hinzugiebt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat sehr bald aus.

0.1360 gr Substanz gaben 9.2 ccm N bei 24° und 736 mm

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{29}H_{21}O_9N_3$ (555)	
N = 7.57%	7.34

Es lässt sich nicht, resp. nur sehr schwer umkrystallisieren, und verhält sich wie alle Salze der Chromanole. Concentrierte Schwefelsäure löst es ohne Fluorescenz. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 181°.

Cobalticyanwasserstoffsaures Salz des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5(7) oxy-7(5) methyl-chromanols.

0.5 gr freie Base wurden in 30 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und dazu Kobalticyanwasserstoffsäure — nach Bayer'scher Vorschrift [1]) bereitet: 3 gr Kobalticyankalium werden in 9 gr Wasser und 9 gr conc. Salzsäure gelöst und vom Chlorkalium abfiltriert — im Ueberschuss hinzugegeben. Nach einiger Zeit krystallisieren rote kleine glänzende Blättchen aus, die abgesaugt und erst mit 20% Salzsäure, dann mit Alkohol abgewaschen wurden. Im Röhrchen erhitzt werden sie bei 190° missfarben und fallen bei 220° zu einem schwarzen Harz zusammen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 2687. [1901].

0.1487 gr Substanz gaben 0.0150 gr Co.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{29}H_{21}O_2N_6C_0$ (528)	
Co = 10.8%	10.09%

Für $C_{29}H_{21}O_2N_6Co + H_2O$ berechnet:

Co 10.5%

Spaltung des 2 Phenyl-4.4 anhydrobenzyl-5(7) oxy-7(5)-methyl-chromanols.

Die Spaltung mit wässrigem resp. alkoholischem Alkali lieferte neben grossen Mengen Harzen nur sehr wenig Acetophenon — als p-Nitrophenylhydrazon charakterisiert — und Benzoesäure.

Das gleiche Resultat lieferte eine Schmelze.

11 gr Hydrochlorid wurden mit 160 gr Aetzkali im Silbertiegel unter stetem Umrühren verschmolzen. Bei 150° wurde das erste Hydrochlorid eingetragen, darauf in stets kleinen Portionen der Rest. Erhitzt wurde, da sich immer noch nicht alles löste, sondern grosse Mengen harzig herumschwammen, bis 350°. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser aufgenommen, filtriert und ausgeäthert — ohne Erfolg.

Geruch nach Acetophenon konnte man in geringem Masse während der Schmelze wahrnehmen.

Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure nahezu neutralisiert und in dieselbe 2 Stunden lang Kohlensäure eingeleitet, dann filtriert und wiederholt ausgeäthert. Beim Verjagen des Aethers blieb in sehr geringer Menge ein Körper zurück, der sich nicht in reinem Zustande erhalten liess.

Nun wurde die Flüssigkeit genau neutralisiert und wieder ausgeäthert — ohne Erfolg. Endlich wurde sie stark an-

gesäuert. Durch Ausäthern konnten so noch geringe Mengen von Benzoesäure erhalten werden.

Bei einer zweiten Schmelze, angewandt 10 gr Hydrochlorid, bei der die Temperatur bei 215° gehalten wurde, konnten aus der stark angesäuerten Flüssigkeit — Einleiten von CO_2 und Ausäthern, neutralisieren und Ausäthern war ohne Erfolg gewesen — neben Benzoesäure weisse glänzende Blättchen, die aus Wasser umkrystallisiert bei 225° unter schwarzwerden schmolzen, gewonnen werden, jedoch in so geringer Menge, dass eine Analyse nicht möglich war.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil:

A. Condensation von Phenolen mit 1.3 Diketonen 11

Nomenklatur 15

1.4 Benzopyranolabkömmlinge im Vergleich mit den Derivaten des Flavons 16

B. Darstellung und Charakteristik des Phenylacetylacetophenons 24

C. Condensation des Phenylacetylacetophenons mit Phenolen 31

Spaltung der Chromanole 35

Nachweis der Anzahl freier Hydroxylgruppen 37

Nachweis der doppelten Bindungen 43

Reduktion 44

Experimenteller Teil:

I. Darstellung und Charakteristik des Phenylacetylacetophenons:

Phenylacetylacetophenon 46

Kupfersalz 47

3(5) Phenyl-5(3) benzyl-isoxazol 48

1.3(5) Diphenyl-5(3) benzyl-pyrazol 49

5(3) Phenyl-3(5) benzyl-pyrazol 49

[Anilin-azo]-phenylacetylacetophenon 50

1.3(5) Diphenyl-5(3) benzyl-4[anilin-azo]-pyrazol 51

Isonitroso-phenylacetylacetophenon 53

Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monosemikarbazon . . 54

Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monoxim 54

II. Condensation des Phenylacetylacetophenons mit Phenolen:

A. Condensation mit Resorcin:

Salzsaures Salz 56

Freie Base 58

Acetat 59

Benzoat 60

Methyläther 61

Nitrosoderivat 61

Pikrinsaures Salz 62

Reduktion 63

Spaltung 64

Seite

B. Condensation mit Pyrogallol:
Salzsaures Salz 67
Freie Base 68
Diacetat 69
Dibenzoat 70
Dimethyläther 71
Pikrinsaures Salz 72
Spaltung 72
C. Condensation mit Phloroglucin:
Salzsaures Salz 73
Freie Base 74
Diacetat 75
Dimethyläther 76
Pikrinsaures Salz 77
Spaltung 77
D. Condensation mit Oxyhydrochinon:
Salzsaures Salz 79
Freie Base 80
Diacetat 81
Pikrinsaures Salz 81
Schwefelsaures Salz 82
Platinchlorwasserstoffsaures Salz 83
Spaltung 83
E. Condensation mit Orcin:
Salzsaures Salz 84
Freie Base 85
Acetat 86
Benzoat 87
Methyläther 88
Pikrinsaures Salz 89
Cobalticyanwasserstoffsaures Salz 89
Spaltung 90